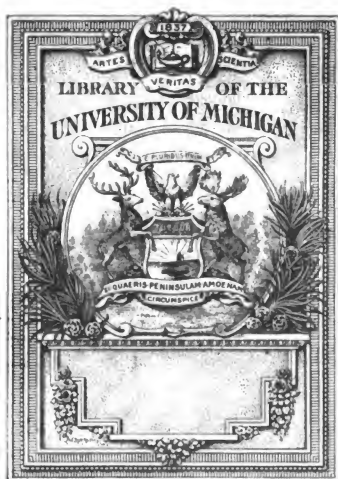


# Collegium ...

International  
Society of Leather  
Trades Chemists





TS

940

.C697

# Collegium.

Central-Organ of the International Association of Leather Trades Chemists.  
(I. A. L. T. C.)

Central-Organ des Internationalen Vereines der Leder-Industrie-Chemiker.  
(I. V. L. I. C.)

Central-Organ for den Internationale Garverikemikerforening.  
(I. G. K. F.)

Organe-Central de l'Association Internationale des Chimistes de l'Industrie du Cuir.  
(A. I. C. I. C.)

Organo-Centrale della Associazione Internazionale dei Chimici dell' Industria del Cuoio  
(A. I. C. I. C.)

---

Organ der Deutschen Sektion des I. V. L. I. C.

No. 340 — No. 389

1909.

---

Frankfurt am Main.

Druck und Verlag des „Ledermarkt“.

1909.

The „COLLEGIUM“ is the scientific and technical supplement of

### „Der Ledermarkt“

a Trade-Paper edited and published by Messrs. *Istidor Dreyfuss* and *M. Wormser* at Francfort on Main.

The „Collegium“ was founded in the year 1902 by Mr. *Franz Kathreiner*, who also undertook the position of honorary editor of the same. On his death, in 1905, Mr. *Karl Schorlemmer*, of Worms o. Rhine, was appointed honorary editor.

---

Das „COLLEGIUM“ ist die wissenschaftlich-technische Beilage der in Frankfurt am Main erscheinenden Fachzeitung

### „Der Ledermarkt“

dessen Redakteure und Verleger die Herren *Istidor Dreyfuss* und *M. Wormser* sind.

Das „Collegium“ wurde von Herrn *Franz Kathreiner* im Jahre 1902 gegründet, der auch die Ehrenredaktion desselben übernahm. Nach dem Tode Kathreiners im Jahre 1905 wurde die Ehrenredaktion des „Collegium“ Herrn *Karl Schorlemmer* in Worms am Rhein übertragen.

---

Le „COLLEGIUM“ est le supplément scientifique et technique du

### „Ledermarkt“

publié à Francfort sur le Mein et dont messieurs *Istidor Dreyfuss* et *M. Wormser* sont les rédacteurs et les éditeurs.

Le „Collegium“ a été fondé en 1902 par monsieur *Franz Kathreiner*, qui se chargea en même temps de sa rédaction d'honneur. Après la mort de monsieur Kathreiner en 1905 la rédaction d'honneur fut confiée à monsieur *Karl Schorlemmer* à Worms sur Rhin.

---

No. 340.

# Collegium.

2. I. 1909.

Central-Organ of the International Association of Leather Trades Chemists. (I. A. L. T. C.)  
Central-Organ des Internationalen Vereines der Leder-Industrie-Chemiker. (I. V. L. I. C.)  
Central-Organ for den Internationale Garverikemikerforening. (I. G. K. F.)  
Organo-Central de l'Association Internationale des Chimistes de l'Industrie du Cuir. (A. I. C. I. C.)  
Organo-Centrale della Associazione Internazionale dei Chimici dell'Industria dei Cuoi. (A. I. C. I. C.)

Organ der Deutschen Sektion des I. V. L. I. C.

Reprinting from the „Collegium“ is only permitted when the source (Ledermarkt-Collegium) is mentioned. — Abdruck aus dem „Collegium“ ist nur mit Angabe der Quelle (Ledermarkt-Collegium) gestattet. — La reproduction des articles parus dans le „Collegium“ n'est permise qu'en indiquant leur origine (Ledermarkt-Collegium).

## I. A. L. T. C. — I. V. L. I. C. — A. I. C. I. C.

Executive Committee: Exekutiv-Komitee: Comité central:

President . . . . .	Prof. Henry R. Procter, Uni-
Präsident . . . . .	versity of Leeds, Yorkshire
Président . . . . .	(England).
Vice-Presidents . . . . .	Prof. Dr. Heinrich Becker,
Vice-Präsidenten . . . . .	Niedenau 40, Frankfurt a. M.
Vice-Présidents . . . . .	(Deutschland)
	Cav. Dr. Rob. Lepetit, Via Carlo
	Porta 2, Milano (Italia).
Honorary General Secretary . . . . .	Dr. J. Gordon Parker, Herold's
Ehren-Generalsekretär . . . . .	Institute, Drummond Road, Ber-
Secrétaire général d'honneur . . . . .	mondsey, London S. E.
Honorary Treasurer . . . . .	Prof. Dr. Louis Meunier, In-
Ehren-Schatzmeister . . . . .	stitut de chimie de l'Université,
Trésorier d'honneur . . . . .	67 rue Pasteur, Lyon (France).
Honorary Editor of Collegium . . . . .	Karl Schorlemmer, Hutten-
Ehren-Redakteur des Collegium . . . . .	strasse 7, Worms a. Rhein
Rédacteur d'honneur du Collegium . . . . .	(Deutschland).

Former Presidents Frühere Präsidenten Anciens Présidents  
and und et  
Conferences: Konferenzen: Conférences précédentes:

- Alfred Seymour-Jones**, Wrexham, England, 1897—98. I. Conference  
*London*, 28.—30. IX. 1897.
- Franz Kathreiner**, Worms a. Rh., Deutschland († 6. IV. 1905.) 1898—99.  
II. Konferenz *Freiberg in Sachsen*, 18.—20. VII. 1898.
- Henry R. Procter**, Leeds, England, 1899—1900. III. Conference *Kjöeben-*  
*havn*, 28.—31. VIII. 1899.
- Ferdinand Jean**, Paris, France, († 11. XII. 1908). 1900—01. IV. Conférence  
*Paris*, 28. VII.—1. VIII. 1900.

**Edouard Nihoul**, Liège, Belgique, 1901—02. V. Conférence **Liège**, 28.—31. VIII. 1901.

**Charles E. Parker**, Penketh near Warrington, England 1902. VI. Conference **Leeds**, 2.—6. IX. 1902.

**Roberto Lepetit**, Milano, Italia, 1903 & 04. VII. Conférence **Torino**, 18.—23. IX. 1904.

(**G. Schweitzer**, [Roztok bei Prag, Böhmen], jetzt Höchst am Main, Deutschland, 1. I. 1905—Juni 1906, resigned; ausgetreten; démissionné.)

**Heinrich Becker**, Frankfurt am Main, Deutschland, Juni 1906—31. Dezember 1908. VIII. Konferenz **Frankfurt am Main**, 17.—20. IX. 1906. IX. Konferenz **Brüssel**, 21.—23. IX. 1908.

**Corresponding  
Secretaries:**

**Korrespondierende  
Sekretäre:**

**Secrétaires  
correspondants:**

England . . . } **Dr. J. Gordon Parker**, Herold's Institute, Drummond Road,  
England . . . } Bermondsey, **London S. E.**  
Angleterre . . }

Germany . . . } **Prof. Dr. Johannes Paessler**, Deutsche Versuchsanstalt für  
Deutschland . . } Lederindustrie, Terrassenstrasse, **Freiberg i. S.**  
Allemagne . . }

Scandinavia . . } **Valdemar Boegh**, St. Kannikestraede 61. **Kjöbenhavn K.**  
Scandinavien . . } (Denmark, Dänemark, Danemark).  
Scandinavie . . }

France . . . } **Jules Prévot**, 16 Rue de Belzunce, **Paris.**  
Frankreich . . }  
France . . . }

Belgium . . . } **Prof. Dr. J. Wauters**, Waremmе près de Liège.  
Belgien . . . }  
Belgique . . . }

Italy . . . . . } **Cav. Dr. Rob. Lepetit**, Via Carlo Porta 2, **Milano.**  
Italien . . . . . }  
Italie . . . . . }

Austria-Hungary . . . . . } **Prof. Dr. Edmund Stiasny**, K. K. Versuchs-  
Oesterreich-Ungarn . . . . . } anstalt für Lederindustrie, Linke Bahn-  
Autriche-Hongrie . . . . . } gasse 9, **Wien III/1.**

United States of America . . } **Fritz H. Small**, 722, Pleasant Street,  
Vereinigte Staaten v. Amerika } **Worcester, Mass.**  
Etats unis de l'Amerique . . }

**Honorary Members: Ehren-Mitglieder: Membres d'honneur:**

**The Rt. Hon. Lord Allerton**, Allerton Hall, near **Leeds**, Yorkshire (England, England, Angleterre).

Deceased:

Verstorben:

Décédé:

**Gintl, Prof. Dr. Wilhelm**, K. K. Hofrat und Mitglied des Herrenhauses des Oesterreichischen Reichsrates etc., **Prag** (Bohemia, Böhmen, Bohême). † 26. II. 1908.

**Knapp, Prof. Dr. Friedrich**, Geh. Hofrat, **Braunschweig** (Germany, Deutschland, Allemagne). † 8. VI. 1904.

**British Section.**

**Members: (M. I. A. L. T. C.)**

**Bennett, H. Garner**, B. Sc., The University, **Leeds**, Yorkshire.

**Blockey, F. Austyn**, 51 Hastings Road, **Bolton.**

- Brumwell, Harold**, Leather-Industries-Department, University of **Leeds**, Yorkshire.
- Doikawa, Saichiro**, Higher Technological School of Tokio, Asakusa, **Tokio**, Japan.
- Earp, Rowland, A.**, B. Sc., Preston Brook, **Warrington**.
- Gate, Tom. E.**, Calder Dyeware Mills, **Dewsbury**.
- Gates, W. H.**, 1 Alma Road Avenue, Clifton, **Bristol**.
- Gyn, Johannes L. van**, c. o. Herold's Institute, Bermondsey, **London S. E.**
- Heal, C. B.**, Dalston House, **Dumfries**.
- Hellon, Dr. R.**, County Analyst, **Whitehaven**.
- Holmes, W. E.**, 90 Musters Road, Westbridgford, **Nottingham**.
- Hough, Alexander T.**, Herold's Institute, Drummond Road, Bermondsey, **London S. E.**
- Howroyd, Richard R.**, c/o. Calder and Mersey Extract Co., Ltd., **Ditton near Widnes**.
- Jenks, R. L.**, Central Excise Laboratory, **Kasauli**, Punjab, India.
- Lamb, M. C.**, 12 Coleraine Road, Blackheath, **London S. E.**
- Morrison, J. A. S.**, B. Sc., 20 Cavendish Road, **Leeds**, Yorkshire.
- Nierenstein, Dr. M.**, The University, **Liverpool**.
- O'Brien Frederick**, M. Sc., 87 Dongola Road Horfield, **Bristol**.
- Palmer Alfred Neobard**, F. C. S., Laboratory, Ingle Nook, Bersham Road, **Wrexham**, N. Wales.
- Paniker M. A. R.**, Leather Industries Department, The University, **Leeds**, Yorkshire.
- Parker, Charles E.**, Penketh Lodge, **Penketh near Warrington**.
- Parker, Dr. J. Gordon**, Herold's Institute, Drummond Road, Bermondsey, **London S. E.** Honorary General Secretary, Hon. Secretary and Treasurer of the British Section.
- Payne, E. E. Munro**, 1 Gimson Road, **Leicester**.
- Procter, Professor H. R.**, University of **Leeds**, Yorkshire, President of the I. A. L. T. C. President of the British Section.
- Seymour-Jones, Alfred**, Pendower, **Wrexham**.
- Towse, W.**, 31 Malvern Street, **Newcastle on Tyne**.
- Toyomaru, K.**, Higher Technological School of Tokio, Asakusa, **Tokio**, Japan.
- Trotman, S. R.**, M. A. Borough-Analyst, 1 Regent Street, **Nottingham**.
- Turnbull, Dr. A.**, 18 Hackin's Hey, **Liverpool**.
- Walker, J. W.**, 10 Victoria Terrace, **Penketh near Warrington**.
- Watson, E. R.**, M. A., F. C. S., Royal Botanic Garden, Sippur, **Calcutta**, India.
- Wood, J. T.**, 62 Park Road, **Nottingham**. Vice-President of the British Section.

### Associates:

- Abrahamson, E. E.**, 14 Wormwood Street, **London E. C.**
- Aitken, William**, 70 Wellington Street, **Glasgow**, Scotland.
- Blyth James Rupert**, Assistant at the University, **Leeds**, Yorkshire.
- Bowen, Capt., R. A.**, The Government Harness Factory, **Cawnpore**, India.
- Campbell, Kenneth**, c/o. British Dyewood and Chemical Co., Ltd., Park Head **Glasgow**, Scotland.
- Carter, Thomas**, c/o the Yorkshire Dyeware and Chemical Co., Ltd., **Ravens-thorpe near Dewsbury**.
- Chapman, E. Heslop**, 1, Newton Villa, Chapel Allerton, **Leeds**, Yorkshire.
- Craven, A. B.**, 20 Edinborough Road, Upper Armley, **Leeds**, Yorkshire.
- Craven, J. A.**, 119 Moorside, Armley, **Leeds**, Yorkshire.

- Crockett, H. G., Hatherleigh, 49 Plympton Road, Brondesbury, **London N. W.**  
 Davies, Thomas H., Tanner, Stillhouse Lane, Bedminster, **Bristol.**  
 Dinsdale, W. S., Barley Cote, near **Keighley**, Yorkshire.  
 Evans, Frew Sparke, Avonside Tannery, **Bristol.**  
 Foulds, George C., Parkside Tannery, **Keighley**, Yorksh'ire.  
 Geering, Gerald W., c/o Chas. Case & Sons Ltd., **Westbury**, Wilts.  
 Gill, John, junr., 10 Bernard Road, **Wrexham**, Wales.  
 Greenhalgh, S., Tanner, c/o Messrs. Millars, Ltd., Duke Street, **Glasgow**, Scotland.  
 Guest, George, Tanner, **Warrington.**  
 Guthrie, Allan, c/o Messrs. Cooper, Allen & Co., **Cawnpore**, India.  
 Hepburn, Edward, Priory Works, **Dartford.**  
 Hill, W. Basil, Foss Islands Leather Works, **York**, Yorkshire.  
 Hirst, Stanley, The University, **Leeds**, Yorkshire.  
 Holmes, Harold F., c/o Messrs. Thomas Holmes and Co., Ltd., **Hull.**  
 Howroyd, W. T., c/o Calder and Mersey Extract Co., Ltd., **Ditton near Widnes.**  
 Leech, Frank, Tanner, 2 Eyre Crescent, **Edinburgh**, Scotland.  
 Lewis, S. J., M. Sc., 122 Newington Causeway, **London S. E.**  
 Lloyd, Leonard Baugh, Broadford Tannery, **Broadford**, Viktoria, Australia.  
 Mortimore, Eustace, 17 Leather Market, **London S. E.**  
 Ormerod, G. T. Westburne, Manchester Road, **Castleton near Manchester.**  
 Randall, George, Managing Director of the Bootle Tanning Company, near **Liverpool.**  
 Rink, A., 11 Bridgewater Street, Barbican, **London E. C.**  
 Seymour-Jones, Arnold, 40 Hawthorne Mount, Chapel Allerton, **Leeds**, Yorkshire.  
 Walker, Major, E. Forestier, R. A. Superintendent of the Government Tannery and Saddlery Factory, **Cawnpore**, India.  
 Walker, George, Birch Villa, Mellish Road, **Walsall.**  
 Walker, W. S., c/o Walkers Ltd., Tanners, **Litherland near Liverpool.**  
 Ward, C. W. R., Leather Factor, 72 Weston Street, Bermondsey, **London S. E.**  
 Webster, T. A., Bio-chemical Laboratory, The University, **Liverpool.**  
 Williams, Percy, c/o Messrs. Simons, **Pontianak**, Holl. West Borneo.  
 Williamson, John, junr., Tanner, Solway House, **Maryport.**  
 Wilkinson, Cyril Dixon, The University, **Leeds**, Yorkshire,  
 Withinshaw, J. G., Graystone House, **Penketh near Warrington.**

## Deutsche Sektion.

### Ordentliche Mitglieder: (M. I. V. L. I. C.)

- Allen, Dr. Lewis, S., Grosse Reichenstrasse 17, **Hamburg.**  
 Appellius, Willy, Lehrer an der Deutschen Gerberschule, **Freiberg** in Sachsen.  
 Arnoldi, Dr. Ing. Heinrich, Adresse C. Freudenberg G. m. b. H., **Weinheim** in Baden.  
 Becker, Prof. Dr., Heinrich, Niedenau 40, **Frankfurt a. M.**, Vice-Präsident des I. V. L. I. C., Präsident der Deutschen Sektion des I. V. L. I. C.  
 Berger, Dr. Kurt, Adresse Renner & Co., A.-G., **Hamburg.**  
 Besson, Dr. Albert, Adr. Lembach & Schleicher, G. m. b. H., **Biebrich a. Rhein.**  
 Blumenthal, Dr. F., Adr. Lembach & Schleicher, G. m. b. H., **Biebrich a. Rhein.**  
 Bosch, Dr. Eberhard, Adresse Carl Feuerlein, **Feuerbach bei Stuttgart.**  
 Casaburi, Dr. Vittorio, Chemiker der Bad. Anilin- und Soda-Fabrik, **Ludwigshafen am Rhein.**

- Counciler, Prof. Dr. C.**, Forstakademie, **Hannöverisch-Münden**.
- Eberle, Dr. Gustav**, Silberbergstrasse 129, **Stuttgart**.
- Ettlinger, Dr. Friedrich**, i. F. Glacélederfabrik Durlach, Herrmann & Ettlinger, **Durlach in Baden**.
- Euler, Dr. W.**, Westendstrasse 27, **Worms a. Rhein**.
- Fahrion, Dr. W.**, Homburgerstrasse 32, **Höchst a. Main**.
- Fornaro, Dr. A.**, Chemiker im Hause H. & M. Oesinger, **Strassburg i. Els.**
- Franke, Dr. H.**, Johannsfahrtstrasse 9 II., **Magdeburg**.
- Haenlein, Prof. Dr. F. H.**, Deutsche Gerberschule, **Freiberg in Sachsen**.
- Herrenschmidt, Georges**, Wacken 3, **Strassburg i. Els.**
- Herrmann, Dr. Ludwig**, i. F. Glacélederfabrik Durlach, Herrmann & Ettlinger, **Durlach in Baden**.
- Höchtlen, Dr. Friedrich**, Chemiker der Firma C. H. Boehringer Sohn, **Niederingelheim a. Rhein**.
- Holthoff, Dr. Carl**, Firma Marx & Söhne, **Frankfurt a. M.**
- Jüdicke, Dr. F.**, Parkstrasse 3, **Worms a. Rh.-Hochheim**.
- Joerissen, Dr. Franz**, Bellevuestrasse 5, **Berlin W. 9**.
- Jüntgen, Dr. Otto**, Dürenerstrasse 245, **Cöln-Lindenthal**.
- Kauschke, Paul**, dipl. Chemiker, i. Fa. Julius de Frenne, Lederfabrik, **Strassburg, Uckermark**.
- Klenk, Dr. Georg**, Oldenfelde bei **Altrahlstedt, Holstein**.
- Knabe, Karl, W.**, Deutsche Versuchsanstalt für Lederindustrie, **Freiberg in Sachsen**.
- Körner, Dr. Th.**, Ajer Moelek Estate, **Indragiri, Sumatra**.
- Krafft, Dr. Fr.**, Fahrnau in **Baden**.
- Lindenbain, Dr. Haus**, Grünroda bei **Niederstriegeis in Sachsen**.
- Mämpel, Otto**, dipl. Chemiker, Kemmerichwerke, **Santa Elena, Entre Rios Argentinien (Südamerika)**.
- Maisel, Dr. W.**, Chemiker der Bad. Anilin- und Soda-Fabrik, **Ludwigshafen am Rhein**.
- Manstetten L.**, Betriebsleiter der Lehrgerberei der Deutschen Gerberschule, **Freiberg in Sachsen**.
- Maschke, Dr. L.**, Nürnbergstrasse 21, **Berlin W. 50**.
- Mayer, Dr. Eugen**, in Firma Jacob D. Mayer & Co., Schumannstrasse 27, **Frankfurt a. M.**
- Moll, Dr. Fritz**, Grüner Weg 1, **Brieg, Reg.-Bez. Breslau**.
- Müller, Erich**, in Firma Gebrüder Müller, Extraktfabrik, **Benrath a. Rhein**.
- Münzesheimer, Dr. Max**, Direktor der Lederfabrik Jacob D. Mayer & Co., Bonames bei **Frankfurt a. Main**.
- Paessler, Prof. Dr. Joh.**, Deutsche Versuchsanstalt für Lederindustrie, **Freiberg in Sachsen**. Vizepräsident der Deutschen Sektion. Korrespondierender Sekretär für Deutschland.
- Philip, Prof. Dr. Max**, Waldeckstrasse 8, **Stuttgart**. Vorstandsmitglied der Deutschen Sektion.
- Reinhart, Nikolaus, A.**, Landtagsabgeordneter, in Firma Doerr & Reinhart Lederwerke, **Worms a. Rhein**. Ordentl. Mitglied „honoris causa“.
- Roser, Fritz**, Feuerbach bei **Stuttgart**.
- Schmitz, Dr. Ludolf**, Kassenberg 78, **Mülheim-Ruhr**.
- Schorlemmer, Karl**, Diplom-Ing., Huttenstrasse 7, **Worms a. Rhein**, Ehren-Redakteur des „Collegiums“.
- Schroeder, Dr. Paul von**, Compania Chilena de Estraccion de Tanino, **Valdivia, Chile**.



- Schulz, Dr. Heinrich, Alzeyerstrasse 57, Worms a. Rhein.  
 Schupp, Ludwig, Diplom-Ing., Rybaki 6, Warschau, Russland.  
 Sichling, Dr. Hans, Ludwigstrasse 4, Worms a. Rhein.  
 Sluyter, Dr. Hermann, Deutsche Versuchsanstalt für Lederindustrie, Freiberg in Sachsen.  
 Stanek, Joseph, Chemiker und Färbereitechniker der Firma Karl Oehler, Offenbach a. Main.  
 Vaubel, Dr. W., selbstständiger öffentlicher Chemiker, Heinrichstrasse 100, Darmstadt.  
 Vogel, Dr. Wilhelm, Villa Guillermina, Estacion Rabon, Chaco Santafecino, Argentinien.  
 Voiges, Dr., Chemiker im Hause H. Renner & Co., Hamburg.  
 Wegner, Dr. M., Adresse: Dr. Popp und Dr. Becker, Niedenau 40, Frankfurt am Main.  
 Wiberg, Gustaf, Chemiker, Hirschberg a. d. Saale.  
 Wislicenus, Prof. Dr. Hans, Kgl. Sächs. Forst-Akademie, Tharandt i. Sachsen.  
 Wunsch, Karl, Ingenieur-Chemiker, Rheingrafenstrasse 19a, Kreuznach.  
 Zacharias, Dr. P. D., Ing.-chimiste, 22 Rue Philhellènes, Athen, (Greece, Griechenland, Grèce).

### Ausserordentliche Mitglieder:

- Benoit, V. J., Adresse: Doerr & Reinhart, Worms a. Rhein.  
 Boehringer Sohn, C. H., Niederingelheim a. Rhein.  
 Deninger Carl, Lederfabrikant, Lorsbach im Taunus.  
 Dierdorf Heinrich, Färbereitechniker der Bad. Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rhein.  
 Dreyfuss, Isidor, Liebigstrasse 51, Frankfurt a. Main.  
 Fenner, Joseph Henry, Graumannsweg 56, Hamburg 24.  
 Herrmann Franz, junr., Lederfabrikant, Erfurt.  
 Hugendubel, Adolf, in Firma Carl Feuerlein, Feuerbach bei Stuttgart.  
 Knoch, Fritz, Hirschberg a. d. Saale.  
 Knoch Max, Lederfabrikant, Hirschberg a. d. Saale,  
 Lans, J. L., Ing.-chimiste, 124 Oude Delft, Delft, Holland.  
 Mensing, Willy, Eschwege.  
 Ostern, Wilhelm, Färbereitechniker der Firma Leop. Cas ella & Co., Mainkur bei Frankfurt a. Main.  
 Reinhart, Nikolaus Ludwig, in Firma Doerr & Reinhart, Lederwerke, Worms a. Rhein.  
 Renner, Carl, i. F. Carl Feuerlein, Feuerbach bei Stuttgart.  
 Renner, Hermann, Billhorner-Canal-Strasse, Hamburg.  
 Sager, John, Chemnitzerstrasse 6, Freiberg in Sachsen.  
 Schlesinger, Hans A., i. F. Eschweger Lederwerke Schmidt & C., Eschwege.  
 Schulz, Ernst L. C., Direktor der Turner Co., G. m. b. H., Frankfurt a. Main.  
 Stecher, Max, Lederfabrikant, Freiberg in Sachsen.  
 Strasser, Ludwig, Vertreter der Gesellschaft für chemische Industrie in Basel, Oberursel bei Frankfurt a. Main.  
 Tomulesei, V., Ing.-chimiste, Tanneries Gr. Alexandresco, Splaiul Bolintineanu, Bukarest (Rumänien).  
 Veit, Paul, Chemiker bei L. Buchholz, Lederfabrik, Bromberg.

## Scandinavia. Skandinavien. Scandinavie.

**Members: Ordentliche Mitglieder: Membres effectifs:**

- Boegh, Valdemar**, St. Kannikestræde 6 I, **Kjøbenhavn K.**, (Denmark, Dänemark, Danemark). Corr. Secr. for Scandinavia. Korr. Sekr. für Skandinavien. Secr. corr. pour la Scandinavie.  
**Proffe, Th.**, Gefle, (Sweden, Schweden, Suède).

**Associates: A. o. Mitglieder: Membres associés:**

- Edlund, Torsten**, Simrishamn (Sweden, Schweden, Suède).  
**Ekelin, Einar**, Västervik (Sweden, Schweden, Suède).  
**Hönig, Egon**, Disponent und techn. Direktor der Klippans Chromlederfabrike Actiebolag, **Klippan** (Sweden, Schweden, Suède).  
**Matton, Emil**, Lederfabrikant, **Gefle** (Sweden, Schweden, Suède).  
**Tillberg, Eric W.**, Superintendent der Extraktwerke Herren Tillberg & Co. **Västervik** (Sweden, Schweden, Suède).

## France.

**Membres effectifs (M. A. I. C. I. C.)**

- Andouard, Pierre**, directeur de l'institut agricole, **Nantes**.  
**Bruei, Etienne**, **Souillac**. Lot.  
**Cartaud, F.**, 5 Boulevard Arago, **Paris XIII**.  
**Chambard, Paul**, Ing.-chimiste chez Ms. Enault & Co., 21 rue Alphonse Daudet, **Paris**.  
**Chevreaux, Georges**, Ingr.-chimiste aux Usines de Champlan, **Folloli près Bastia**, Corse.  
**De la Bruère, André**, directeur, 76 rue de la Bastille, **Nantes**.  
**Gagnard, André**, Ing.-chimiste, 54 rue de Bondy, **Paris X**. Trésorier de la Section française de l'A. I. C. I. C.  
**Gerin, Frédéric**, Ingr.-Chimiste chez M. E. Meyzonnier fils, **Annonay**, Ardèche.  
**Jouve, Adolphe**, Ingénieur-chimiste, 1 et 3, Boulevard St. Germain, **Paris**.  
**Lombardet, François**, 41 Avenue des Ponts, **Lyon**.  
**Loos, Charles Robert**, Directeur et chimiste de la tannerie Harley et Gentils **Pont Audemer** (Eure).  
**Meunier, Louis**, Prof. Dr., Institut de chimie de l'Université, 67 rue Pasteur, **Lyon**. Président de la Section française de l'A. I. C. I. C.  
**Monnet, Charles**, 179 Route de Genas, **Villeurbanne**, Rhône.  
**Muller, P.**, Professeur à l'université, 31 rue V. Hugo, **Nancy**.  
**Noyer J.**, Ingénieur-chimiste, 32 Rue de la République, **Lyon**.  
**Ottenheim, P.**, 73 rue Duplessis, **Versailles**.  
**Peltereau, Placide**, Président du Syndicat général des Cuirs et Peaux de France, **Paris**. Membre effectif „honoris causa“. Président d'honneur de la Section française de l'A. I. C. I. C.  
**Périllhou** (E. Meyzonnier fils) Mégissier tanneur, **Annonay**, Ardèche.  
**Peyrusson, C.**, 17 chemin du Petit tour, **Limoges**, Haute-Vienne.  
**Philippe, Emile**, 39 Rue de Cordelières, **Paris**.  
**Prévot, Jules**, 16 Rue de Belzunce, **Paris**. Secrétaire correspondant pour la France. Vice-Président de la Section française de l'A. I. C. I. C.

- Rey, A., La Rochette.** Savoie.  
**Rigot, Antoine,** Ingr.-chimiste chez M. M. Reynier frs., rue Maréchal Dode, Grenoble, Isère.  
**Roy, Edouard,** 28 Rue de Châteaudun, Paris.  
**Schell, E.,** Ing.-chimiste, 61 rue St. Quentin, Le Havre.  
**Thuan, Urbain J.,** Directeur du laboratoire spécial pour les Industries du Cuir, 54 rue de Bondy, Paris. Secrétaire de la Section française de l'A. I. C. I. C.  
**Vignon, Léo,** Professeur de l'Université et Directeur de l'École Française de Tannerie, Lyon. Président d'honneur de la Section française de l'A. I. C. I. C.  
**Vourloud, Gustave,** Ing., Directeur technique des Tanneries Lyonnaises Oullins, Rhône.  
**Vourloud, Henri,** Ing.-chimiste des tanneries Lyonnaises, Oullins, Rhône.

### Membres associés :

- Amalric, Saint-Amans-Soult,** Tarn.  
**Belujon,** Tanneur, Gueret, Creuse.  
**Bertrand,** 7 Avenue de la gare, Millau, Aveyron.  
**Brugerolles, Jean,** St. Hippolyte du Fort, Gard.  
**Brun, Jean Baptiste,** Ingr.-chimiste, tanneur, Bort, Corrèze.  
**Buzot, Charles,** Ing.-chimiste, 122 rue St. Germain, Pont-Audemer, Eure.  
**Chaouloff,** Place Saint-Craal, Sofia, Bulgarie.  
**Combe,** Tanneur, Rue de Poissioniers, St. Denis, Seine.  
**Felix, Beaud,** tanneur, Rumilly, Haute Savoie.  
**Fournier, Alfred,** Ingr.-chimiste, 50 Cours Vitton, Lyon, Rhône.  
**Gobley, M.,** Ingr.-chimiste, 116 avenue Emile Zola, Paris XV.  
**Guillard, Robert,** Ingr.-chimiste, Etablissement Procop, Sireuil par Nersac, Charente.  
**Henry, André,** tanneur, Soissons, Aisne.  
**Henry, Pierre,** Ingr.-Directeur de la Soc. centr. des Prod. chim. et Extraits tann. de l'Aveyron, Penchot, Aveyron.  
**Herrenschmidt, M. C.,** 39 Rue de la Grange aux Belles, Paris.  
**Huc,** 35 Avenue de Labruguière, Mazamet, Tarn.  
**Hugonin, G.,** 12 Place Raspail, Lyon.  
**Huillard,** 7 Rue Salomon de Rothschild, Suresnes, Seine.  
**Lagier, Charles,** tanneur, Pontarlier, Doubs.  
**Lamarche,** 57 Rue Pierre Corneilli, Lyon.  
**Lemy, G.,** Tanneries Valois, Dinan, Côtes du Nord.  
**Loucle,** chimiste, 5 rue Mazé, Le Havre.  
**Lue André,** Tanneur, Nancy.  
**Lymberopoulo, Aïdin,** Turquie d'Asie.  
**Meyzonnier, Eugène,** Mégissier tanneur, Annonay, Ardèche.  
**Miaux,** 13 rue Pont Saint-Martin, Rennes, Ile et Vilaine.  
**Petitpont, Jean,** Choisy le Roi.  
**Pineau,** 118 Avenue Beaudin, Limoges, Haute-Vienne.  
**Poullain, M.,** 99 Rue de Flandre, Paris.  
**Prévot, M.,** 16 Rue de Belzunce, Paris.  
**Regnier,** 36 bis, Cours Morand, Lyon, Rhône.

**Rey, Louis**, fabricant d'extraits, **La Rochette**, Savoie.

**Rogie**, tanneur, 64 Rue de Stations, **Lille**.

**Terray, Henry**, Mégissier, Rue du Dauphiné, **Grenoble**, Isère.

**Thiers, Léon**, Ingr.-chimiste, Professeur au collège de Millau, **Millau**, Aveyron.

**Tribollet, Henri**, 40 Quai St. Vincent, **Lyon**.

**Vallier, M.**, Tanneur, **Grenoble**, Isère.

**Watrigant, Henri**, 80 Quai de la Baon, Deûle, **Lille**.

## Belgique.

**Membres effectifs:** (*M. A. I. C. I. C.*)

**Camerman, Ing.**, 31 Square Guttenberg, **Bruxelles**.

**Godfrind, V.**, Capitaine, 144 Avenue de la Couronne, **Bruxelles**, Président de la Section belge.

**Nicolas**, Ingénieur, **Maliny**.

**Nihoul, Prof. Dr. Ed.**, Waremmе près de Liège.

**Waentig, Dr. Rudolf**, Directeur techn. de la Soc. Anon. des Prod. Tann., **Hemixem-lez-Anvers**.

**Wauters, Prof. Dr. J.**, Waremmе près de Liège. Secrétaire correspondant pour la Belgique. Secrétaire de la Section belge.

## Membres associés.

**Allen, C.**, Directeur de la Soc. Anon. des Prod. Tann., **Hemixem-lez-Anvers**.

**Borghstijn, A. J.**, Doetinchem, **Hollande**.

**Bouvy, Dr. Alex.**, tanneur, quai de l'abattoir, **Liège**.

**Feldheim, Hermann**, Saventhem lez **Bruxelles**.

**Feldheim, Maxim**, 7 Rue du gouvernement provisoire, **Bruxelles**.

**Hammersley, W. S.**, Soignies.

**Jamolet, Maxime**, tanneur, Prof. à l'école de tannerie, Quai des tanneurs, **Liège**.

**Limborg, Georges**, tanneur, **Vireux**, Dép. des Ardennes (France).

**Plisnier, Emile**, Direct.-gérant de la Soc. de la tannerie de l'**Azoff**, **Taganrog** (Russie).

**Stettner, M.**, Directeur, 104 Boulevard du Nord, **Bruxelles**.

**Thiry, L.**, tanneur, Rue de Liverpool, **Bruxelles**.

**Vandervelpen, Charles**, tanneur, Waremmе près de Liège.

## Italy.

**Members:**

## Italien.

**Ordentliche Mitglieder:**

(*M. A. I. C. I. C.*)

## Italie.

**Membres effectifs:**

**Andreis, Cav. Ettore**, Via S. Vito 15, **Milano**.

**Baldracco, Cav. Prof. Dott. Giacinto**, direttore della Conceria Scuola Italiana, Via Amedeo Peyron 4, **Torino**. Secretary of the Italian Section — Sekretär der Italienischen Sektion — Secrétaire de la Section italienne.

**Beltrami, Luigi**, Ingegnere, **Omegna**.

**Carini Frederico**, Ing. Chim., Via Torchio No. 4, **Milano**.

**Carta Satta, Dott. Carlo**, Garesio, Prov. di Cuneo.

**Cattaneo, Achille**, Direttore Cinghificio Bergamasco, **Bergamo**.

**Dufour, Dott. Lorenzo**, Salita Sta Brigida 10, **Genova**.

**Gansser, Dott. Aug., Garesio.** Prov. di Cuneo.  
**Garelli, Prof. Dott. Felice,** Poggioreale 39, **Napoli.**  
**Gianoli, Prof. Guiseppe,** Via Lentasio 1, **Milano.**  
**Lepetit, Cav. Dott. Rob.,** Via Carlo Porta 2, **Milano.** Vice-President of the  
 I. A. L. T. C. Corresp. Secretary for Italy — Vice-Präsident des I. V. L.  
 I. C. Korr. Sekretär für Italien — Vice-Président de l'A. I. C. I. C.  
 Secrétaire correspondant pour l'Italie.  
**Schiaparelli, Dott. Cesare** Madonna di Campagna, **Torino.**  
**Spigno, Mario,** 10 Via Monticelli, **Genova.**  
**Vesely, Franz,** Ing. Chem., Corso Oporto 29, **Torino.**

**Associates: A. o. Mitglieder: Membres associés:**

**Barrett, Arthur A.,** Messina, **Sicilia.**  
**Bocciardo, Ettore,** Conceria Sebastiano Bocciardo, **Genova.**  
**Dick, Alfredo,** Manifattura di Pellami e Calzature, **Torino.**  
**Durio Secondo,** Presso Conceria Fratelli Durio, al Fortino, **Torino.**  
**Gansser, J. Rudolf,** 4 Via principe Umberto, **Milano.**  
**Gilardini, Alfredo,** **Torino.**  
**Lepetit, Dr. Emilio,** (Lepetit, Dollfuss e Gansser) **Milano.**  
**Norsa Adolfo,** (Eredi di Isaia Norsa) Via Giuseppe Rovani No. 11, **Milano.**  
**Olivari, Cav. Aristide,** Conceria Fratelli Olivari, **Genova.**  
**Romana, Cav. Camillo,** Ditta Fratelli Romana, **Torino.**  
**Zucchetti, Adolfo,** Via Alberto da Giussano 9, **Milano.**

**Oesterreich-Ungarn.**

**Ordentliche Mitglieder: (M. I. V. L. I. C.)**

**Adler, Ignaz,** Direktor der Nasie Extraktfabrik, **Susine-Gjurgjenovac** bei  
 Nasie, Slavonien.  
**Eitner, Wilhelm,** Direktor, Regierungsrat, K. K. Versuchsanstalt für Leder-  
 industrie, Linke Bahngasse 9, **Wien III/1.** Präsident der österr.-ung.  
 Sektion.  
**Förster, Karl,** Direktor, **Erszeg-Ujvar,** Ungarn.  
**Hoenig, Josef, junr.,** Aussig a. d. Elbe, Böhmen.  
**Jedlicka, Jan,** Chemiker der Mitrowitzer Extraktfabrik, **Mitrowitz,** Slavonien.  
**Jurenka, C.,** Ingenieur, **Wilsdorf** bei **Bodenbach** a. d. Elbe, Böhmen.  
**Koblic, Josef,** Hybernergasse 20, **Prag,** Böhmen.  
**Kopecky, Ferdinand K.,** Techn. Direktor der Lederwerke A. & J. Nejedly,  
**Kuklena** bei **Königgrätz,** Böhmen.  
**Levit, Dr. Otto,** **Pilsen,** Böhmen.  
**Neuner, Franz,** Ingenieur, **Klagenfurt,** Kärnten.  
**Pollak, Dr. Leopold,** **Wilsdorf** bei **Bodenbach** a. d. Elbe.  
**Redlich, Dr. Albert,** Wickenburggasse 23, **Wien VIII/1.**  
**Riethof, Oskar,** Adr. Hch. Rindskopf & Söhne, **Tischau** bei **Teplitz,** Böhmen.  
**Schnabel, Dr. Richard,** Hegelgasse 17, **Wien I.**  
**Schneider, Prof. Jos.,** Doc. an der böhmischen technischen Hochschule, Karls-  
 platz, **Prag,** Böhmen.  
**Silberstein, Dr. Arthur,** Chemiker der Nasie Extraktfabrik, **Susine-Gjurg-**  
**jenovac** bei **Nasie,** Slavonien.

**Skall, Adolf, Nagy Surany, Ungarn.**

**Smaic, Prof. Marco, K. K. Versuchsanstalt für Lederindustrie, Linke Bahngasse 9, Wien III/1.**

**Stiasny, Prof. Dr. Edmund, K. K. Versuchsanstalt für Lederindustrie, Linke Bahngasse 9, Wien III/1. Korrespondierender Sekretär für Oesterreich-Ungarn. Sekretär u. Kassier der österr.-ung. Sektion.**

**Wiesenberger, Leo Zebrak, (Böhmen).**

**Wladika, Prof. Julius, K. K. Versuchsanstalt für Lederindustrie, Linke Bahngasse 9, Wien III/1.**

### **Ausserordentliche Mitglieder:**

**Allina, Friedrich, i. F. Brüder Allina, Glockengasse 2, Wien.**

**Bednarz, Guido, Lederfabrikant, Triest.**

**Budischowsky, Wilhelm, Lederfabrikant, Igau, Mähren.**

**Bum, Richard, Wien.**

**Drucker, Robert, Stubenbastei 12, Wien I.**

**Essen, Ed. von, Fabrik-Direktor, Roztok bei Prag, Böhmen.**

**Freund, Ernst, Lederfabrikant, Pressburg, Ungarn.**

**Geipel, Joh. Ad., Lederfabrikant Fleissen bei Eger, Böhmen,**

**Gerhardus, Fritz, Kommerzialrat, Lederfabrikant, Wien.**

**Gödel, Lothar, Bärn, Mähren.**

**Grünberger & Seidel, Gerbstoffextraktfabrik, Grottau, Böhmen.**

**Hepburn, F. W., techn. Direktor der Eichen-Extraktfabrik, Zupanje, Slavonien.**

**Hildebrand, Josef, Gerbereichemiker, Theodor Körnerstr. 49, Graz, Steiermark.**

**Hoenig, Josef, Lederfabrikant, Aussig a. d. Elbe, Böhmen.**

**Leiner, Julius, Stubenbastei 12, Wien I.**

**Machacek, Jan, Direktor, Dalnitz Kaja 29, Odessa, Russland.**

**Novac, Felix, Chemiker der Nasicer Tanninfabrik, Susine-Gjurgjenovac, bei Nasic, Slavonien.**

**Pick, Rudolf, Lederfabrikant, Wildenschwert, Böhmen.**

**Policky, Franz, Jaromer, Böhmen.**

**Pollak, Alfred, Lederfabrikant, in Firma Plunder & Pollak, Leitmeritz, Böhmen.**

**Proschaska, Ladislaus, Platnergasse, Prag, Böhmen.**

**Sabinsky, Eduard, Gerbereitechniker, Adr. Lederfabrik Gerhardus, A.-G., Handelsquai 94, Wien II.**

**Schoenberger, Ed., i. F. S. Schoenberger & Sohn, Lieben bei Prag, Böhmen.**

**Schweber, Leo, Herausgeber der „Allgemeinen Gerber-Zeitung“ Praterstrasse 13, Wien.**

**Spiegler, Robert, Biberstrasse 5, Wien.**

**Stadler, J., in Firma J. Stadler & Co., Degras-Fabrikanten, Wenzelsplatz 18, Prag, Böhmen.**

**Wendt, Otto, Disponent der Firma Günberger & Seidel, Grottau, Böhmen.**

**Wolf, Robert, Lederfabrikant, Schlackenwert bei Karlsbad, Böhmen.**

**Spain.**

**Member:**

**Spanien.**

**Ordentliches Mitglied:**

**Espagne.**

**Membre effectif:**

**Fontana, Alberto, Barcelona.**

**Associate:**                      **Ausserordtl. Mitglied:**                      **Membre associé:**  
**Herranz y Lamich, 87 Coso, Zaragoza.**

## United States of America.

**Members: (M. I. A. L. T. C.)**

**Adriance, J. S., Williamstown, Mass.**  
**Alsop, W. K., Ridgway, Penna.**  
**Claffin, A. A.,** chemist to the Avery Chemical Co., 7 Sears Str., **Boston, Mass.**  
**Dreyfus, Dr. J.,** chief chemist to Messrs. Schoellkopf and Co., **Buffalo, N. Y.**  
**Eachus, Charles,** chemist, 323 Academy Street, **Newark, N. J.**  
**Fiebing, Dr. J. H.,** c. o. Fiebing Chemical Co., **Milwaukee, Wis.**  
**Hoppenstedt, A. W.,** Elk Tanning Co., **Ridgway, Penna.**  
**Kerenyi, Dr. E.,** Erie Chemical Works, **Erie, Penna.**  
**Kerr, G. A.,** c. o. Messrs. J. H. Heald and Co., Extract Manufacturers, **Lynchburg, Virginia,** Vice-President of the American Section.  
**Langmuir, Dr. F. Leighton,** 350 Bloor Street, West, **Toronto, Ont., Canada.**  
**Mosbaugh, F. R.,** chemist to the Anglo-Canadian Leather Co., Ltd., **Huntsville, Ontario (Canada).**  
**Nichols, M. F.,** 697 Cherry Street, **Grand Rapids, Mich.**  
**Norris, C. W.,** 122 Pearl Street, **New-York City.**  
**Phelan, J. W.,** Chemist at the Massachusetts Inst. of Tech., **Boston, Mass.**  
**Reed, H. C.,** c. o. Stamford Mfg. Co., **Stamford, Conn.** President of the American Section.  
**Small, Fritz H.,** 722 Pleasant Street, **Worcester, Mass.,** Corresponding Secretary for the U. S. A. Secretary and treasurer of the American Section.  
**Stodola, J.,** chemist, c. o. Albert Trostel & Sons, **Milwaukee, Wis.**  
**Teas, William H.,** chief chemist to the United States Leather Co., **Ridgway, Penna.**  
**Veitch, F. P.,** Leather & Paper Laboratory, United States Department of Agriculture, **Washington, D. C.**  
**Wilson, H. T.,** c. o. W. F. Mosser & Co., **Dubois, Pa.**  
**Yocum, Dr. John, H.,** 323 Academy Street, **Newark N. J.**

## Associates:

**Cutler, F. H.,** 183 Essex Street, **Boston, Mass.**  
**Jacobsen, R. C.,** Editor of „Hide and Leather“, 154, Lake Street, **Chicago, Ill.**  
**Klipstein, E. C.,** 122 Pearl Street, **New-York City.**  
**Spencer, C. A.,** 183 Essex Street, **Boston, Mass.**  
**Trostel, Gustav I. A.,** c. o. Albert Trostel and Sons, **Milwaukee, Wis.**  
**Vom Berge, Henry,** c. o. Schoellkopf and Co., Perry and Mississippi Streets, **Buffalo, N. Y.**

**Members, Ordentl. Mitglieder, Members effectifs . . . . . 185**

**Associates, Ausserordentl. Mitglieder, Members associés . . . . . 165**

**350**

No. 341.

# Collegium.

9. I. 1909.

I. A. L. T. C. — I. V. L. I. C. — A. I. C. I. C.

It is with extreme regret that I have to record the death of our esteemed member and past President,

**Mr. Ferdinand Jean, of PARIS,**

which took place on December 11th, 1908. Mr. Ferdinand Jean was one of the original members of the Association, and was President in 1900—1901. He was the founder of the French Section, and acted since the foundation of the Association as Corresponding Secretary for France. Mr. Jean attended the conferences regularly, contributed papers, and took part in all important discussions, giving the members the benefit of his many years experience. As Chairman of the Commission appointed for the Investigation of Fats and Oils he rendered valuable services. His name will ever be remembered with honour.

Frankfort o. Main, December 18th, 1908.

**Prof. Dr. H. Becker**  
President.

Die sehr geehrten Mitglieder des I. V. L. I. C. benachrichtige ich hiermit, dass

**Mr. Ferdinand Jean, PARIS**

am 11. Dezember 1908 gestorben ist.

Er war eines der ersten Mitglieder unseres Vereines, den er 1900—1901 als Präsident geleitet hat, ferner Gründer der französischen Sektion und lange Jahre hindurch korrespondierender Sekretär derselben. Mr. Jean war stets ein treuer Besucher unserer Hauptversammlungen, die er durch Referate und Teilnahme an Diskussionen interessant zu gestalten suchte und unvergessen sind seine Verdienste als Vorsitzender unserer Kommission für die Untersuchung von Fetten und Oelen. Wir werden ihm ein ehrenvolles Gedenken bewahren.

Frankfurt a. Main, 18. Dezember 1908.

**Prof. Dr. H. Becker**  
Präsident.



J'ai le regret d'annoncer à messieurs les membres de l'A. I. C. I. C.  
la mort de

**Mr. Ferdinand Jean, PARIS**

décédé le 11 décembre 1908.

Monsieur Jean a été un des premiers membres de notre association. Il fut le fondateur de la section française, dont il a été de longues années secrétaire correspondant.

Il a très-régulièrement pris part aux assemblées générales, qu'il chercha à rendre intéressantes par ses rapports et par la part qu'il prit aux discussions. Les mérites qu'il s'est acquis comme président de la commission chargée de l'examen des graisses et des huiles resteront inoubliés.

Nous garderons sa mémoire en honneur.

Frankfort s/M, 18 Décembre 1908.

**Prof. Dr. H. Becker**  
Président.

I. A. L. T. C. — I. V. L. I. C. — A. I. C. I. C.

### Notice.

I hereby give notice that the Executive Committee have appointed Messrs. *Appelius*, **Prof. Dr. Haentlein** and *Dr. Sluyter*, of Freiberg, as a Committee for the purpose of compiling the rules of the Association, together with all resolutions and alterations in methods of analysis, etc., and of preparing them in handy form for the members. The above-named gentlemen have kindly undertaken this task.

Frankfort o. Main, December 19<sup>th</sup>, 1908.

**Prof. Dr. H. Becker**,  
President.

### Bekanntmachung.

Ich teile hierdurch mit, dass ich im Namen des Exekutivkomitees die Herren Kollegen *Appelius*, **Prof. Dr. Haentlein** und *Dr. Sluyter* in Freiberg in Sachsen gebeten habe, sich in einer Kommission zu vereinigen zum Zwecke der Zusammenstellung aller im Lauf der Jahre beschlossenen Statuten-Aenderungen, sowie Analysenmethoden und deren Abänderungen, soweit sie zur Zeit zu recht bestehen.

Die genannten Herren haben sich zur Uebernahme dieses Ehrenamtes in liebenswürdiger Weise bereit erklärt.

Frankfurt a. Main, 19. Dezember 1908.

**Prof. Dr. H. Becker**,  
Präsident.

## Publication.

Je porte à la connaissance des membres que j'ai prié, au nom du comité exécutif, messieurs les confrères *Appeltus, prof. Dr. Haenlein* et *Dr. Sluyter* de se réunir en commission pour coordonner tous les changements des statuts décidés dans le courant des années, ainsi que les changements apportés aux méthodes analytiques en tant qu'ils sont en vigueur.

Ces messieurs se sont très-courtoisement déclarés prêts à accepter ce mandat d'honneur.

Francfort s. M., 19 Décembre 1908.

*Prof. Dr. H. Becker,*  
Président.

I. A. L. T. C.

I. V. L. I. C.

A. I. C. I. C.

Nous recevons la lettre suivante:

Monsieur le Directeur.

J'ai le pénible devoir d'annoncer aux membres de l'A. I. C. I. C. la mort de notre collègue et ancien président *Ferdinand Jean* de Paris, officier de l'Instruction Publique et du Mérite Agricole — chimiste expert auprès le Tribunal civil de la Seine et près le Ministère du Commerce — chef de Laboratoire de la Société Française d'Hygiène — ancien président du Syndicat central des chimistes et essayeurs de France, ancien président de l'A. I. C. I. C., décédé le 11 Décembre 1908 à l'âge de 61 ans.

La mort de Ferdinand Jean est une grande perte pour notre association et laissera un vide difficile à combler. Tous ceux de nos collègues qui ont connu Ferdinand Jean regretteront la perte d'un ami sûr, dévoué et de relations charmantes.

Veuillez agréer, Monsieur le Directeur, l'expression de mes sentiments dévoués

Le secrétaire de la section française

*J. Prévot.*

D'autre part nous apprenons que le secrétaire de la section française Jules Prévot a représenté l'A. I. C. I. C. aux obsèques du regretté Ferdinand Jean et a prononcé les paroles suivantes auxquelles nous nous associons de grand coeur.

Discours de Mr. Jules Prévot, secrétaire correspondant de la section française de l'A. I. C. I. C.

Messieurs.

Au nom de l'Association internationale des chimistes de tannerie, j'adresse un dernier adieu à notre excellent ami à notre ancien président Ferdinand Jean.

La nouvelle de la mort de Ferdinand Jean nous a tous surpris en même temps qu'elle nous a profondément affligés.

Depuis quelque temps nous savions que la maladie retenait notre ami éloigné de son laboratoire, mais nous pensions que ce n'était là qu'une indis-

position passagère et que sa robuste constitution surmonterait bientôt cette fatigue momentanée.

Nos espoirs ont été déçus, la mort a accompli son oeuvre et c'est avec un profond sentiment de tristesse et de regret que nous accompagnons à sa dernière demeure celui dont nous attendions encore une longue série de conseils et d'études délicates. Je ne rappellerai pas ici la carrière si bien remplie de Ferdinand Jean — je ne ferai pas l'énumération des travaux importants qui lui ont acquis une des premières places dans le monde de la chimie pratique. Par ses recherches sur les tanins et les matières grasses, il a rendu des services signalés à l'Industrie du cuir. Il avait été l'un des fondateurs de l'Association internationale des chimistes de tannerie — en 1900 cette Association l'avait choisi comme Président et l'avait chargé en cette qualité de diriger les travaux du congrès qui eut lieu cette année là à Paris.

Au nom de Monsieur Procter — Président actuel de l'Association Internationale des chimistes du cuir,

Au nom de Messieurs Vignon & Meunier — Président d'honneur & président de la section française de cette association,

Au nom de tous nos collègues et amis j'adresse un dernier adieu et un dernier hommage à notre ancien président Ferdinand Jean.

Je prie sa famille de vouloir bien agréer l'expression de nos regrets et de notre profonde sympathie.

Parmi les nombreux ouvrages de F. Jean nous devons citer ceux qui intéressent plus particulièrement nos Industries.

Action du Methanal sur les Tanins (en collaboration avec M. Frabot) — Lauréat de Société Chimique de France 1907 (prix du syndicat Général des cuirs & peaux).

Industrie des Cuirs & Peaux (Encyclopédie des aides-mémoire Léauté Chimie Analytique des Matières Grasses (chez Rousset, 20, rue Turgot).

Repertoire des Reactifs Speciaux (En collaboration avec M. Mercier).

Monographie des Matières Grasses (F. & J. Jean) Revue Générale des Sciences.

Les produits Chimiques Employés dans les Industries du Cuir.

## Ueber eine neue Gambier-Sorte.<sup>1)</sup>

*On a new sort of gambier. — Sur une nouvelle espèce de Gambier.*

Von Prof. Dr. JOHANNES PAESSLER.

Der Gambier ist ein Gerbextrakt, der entweder in mehr teigförmiger Form (Block-Gambier) oder in fester Form (Würfel-Gambier) in den Handel

<sup>1)</sup> Nach gütigst vom Verfasser eingesandtem Sonderabdruck aus der Deutschen Gerberzeitung, 51 Jahrg. (1908)

kommt und dessen Reinheit infolge seiner wenig sachgemässen Herstellungsweise sehr viel zu wünschen übrig lässt. Abgesehen von den mechanischen Verunreinigungen, die meist aus Blatt- und Stengelresten bestehen, enthält der Gambier häufig auch andere Zusätze, die ihm absichtlich zugefügt worden sind und seinen Wert sehr herabsetzen. Der Gambier hat infolge seiner primitiven Herstellung meist einen sehr hohen Gehalt an unlöslichen Bestandteilen, die natürlich den Gerbstoffgehalt herunderdrücken.

Der Gambier wird in Hinterindien, namentlich auf der Halbinsel Malacca, und in Holländisch-Indien, besonders auf Sumatra, aus den Blättern und Stengeln eines Strauches (*Naucllea* oder *Uncaria Gambier* und *N.* oder *U. acida*) gewonnen. Ueber die Anpflanzung der Stammpflanze und über die Herstellung des Gambiers befinden sich nähere Angaben in einer Veröffentlichung Dr. Schlechters im „Tropen-Pflanzer“ (Abdruck in der „Deutschen Gerber-Zeitung“, 1901. No. 91), die ich hier im Wortlaut anführen möchte, da aus ihr die primitive Arbeitsweise ersichtlich ist. Es lautet dort:

Die jungen Gambierpflanzen werden, nachdem sie in Saatbeeten die genügende Grösse erreicht haben, in Abständen von 3 m ausgepflanzt. Durch wiederholtes Beschneiden wird der Strauch zu stärkerer Verzweigung gezwungen und in 3 Jahren wird mit der Aberntung der Zweige begonnen. Zu diesem Zwecke werden die jüngeren Zweige in etwa fusslangen Stücken abgeschnitten und in grossen Bündeln nach dem Fabrikationsschuppen gebracht. Sind zehn solcher Bündel, die etwa 40 kg wiegen, zusammengebracht, so wird mit der weiteren Verarbeitung begonnen. In einer ausgemauerten Mulde werden die Zweige in etwa 5—10 cm lange Stücke weiter zerkleinert und diese in einem grossen Kessel unter geringem Wasserzusatz gekocht. Mit eigenartigen vierzackigen hölzernen Werkzeugen wird die kochende Masse in dem Kessel zwei Stunden lang beständig umgeworfen, bis Blätter- und Stengelteile genügend ausgekocht sind. Mit grossen dreizackigen Gabeln werden darauf die ausgekochten Blätter usw. entfernt. Die zurückbleibende gelb-braune Flüssigkeit wird weiter gekocht. Mit einem eigentümlichen Heber, der aus einer leeren Kokosnussschale besteht, werden während des Kochens die oben schwimmenden Unreinigkeiten aus der Flüssigkeit entfernt. Gewöhnlich nach einer Stunde hat die Flüssigkeit die gewünschte dicke Beschaffenheit angenommen, worauf sie in kleine hölzerne Eimer gegossen wird, in denen sie verbleiben muss, bis sie vollständig abgekühlt ist, was mindestens 6 Stunden in Anspruch nimmt. Die dann folgende Behandlung darf wohl als die eigenartigste in der Gambierherstellung bezeichnet werden. Der Kuli nimmt einen oder zwei dieser Eimer und setzt ein rundes Stück Holz in die Flüssigkeit, auf dem er seine Handflächen hin und her reibt, bis die Flüssigkeit bedeutend dicker geworden und eine fast gelbe Farbe erlangt hat. Nun scheint ein Koagulationsvorgang in der Masse angebahnt zu sein, der sich fortsetzt, bis der Gambier etwa die Festigkeit geronnenen Fettes hat. Darauf wird die Masse in Würfel geschnitten und auf Stellagen getrocknet. Der so hergestellte Gambier kommt als Würfel-Gambier in den Handel. Ist das Kochen der Blätter und der daraus gewonnenen Masse nicht genügend lange getrieben worden, so wird das später erhaltene Produkt, das dann nie vollständig abtrocknet, als schlechtere Gambierqualität in Kästen und Fässern gepresst, ausgeführt.“

Aus dieser Beschreibung ist zu ersehen, dass die Herstellung des Gambiers eine sehr primitive ist. Es ist namentlich das lange Auskochen bei Zutritt von Luft, die mangelhafte Trennung der Brühe von den festen Bestandteilen und das Einkochen bei hoher Temperatur ebenfalls unter Zutritt von Luft zu beanstanden. Es ist kein Wunder, dass auf diese Weise Erzeugnisse erhalten werden, wie die gewöhnlichen Handelsmarken von Block- und Würfel-Gambier<sup>1)</sup>. Würde die Gewinnung dieses Gerb-Extraktes in der sachgemässen Weise erfolgen, wie es bei der Herstellung der sonstigen Gerbextrakte der Fall ist, so müsste zweifellos ein besserer Gambier erhalten werden. Erst in den letzten Jahren ist auf Sumatra in der Landschaft Indragiri eine Fabrik errichtet worden, die sich mit der Herstellung von Gambier unter Benutzung der vollkommensten Einrichtungen für die Extraktfabrikation — zweckmässige Extraktionsanlage und Eindickung in Vakuumverdampfapparaten — befasst. In dieser Fabrik wird der Gambier in genau derselben Weise hergestellt wie bei uns die Gerbextrakte in einer modern eingerichteten Fabrik, sodass also ein besseres Erzeugnis erhalten werden muss.

Die Versuchsanstalt hat in letzter Zeit diesen Gambier, der unter der Bezeichnung „Indragiri-Gambier“, und zwar vorläufig nur als Block-Gambier, in den Handel kommt, zu untersuchen und zu begutachten gehabt. Da sich hierbei ergeben hat, dass dieses Erzeugnis sehr günstige Eigenschaften hat und von dem Blockgambier des Handels sich vorteilhaft unterscheidet, will ich in Folgendem die bei dem Indragiri-Gambier erhaltenen Ergebnisse mitteilen, um damit auf ein Erzeugnis aufmerksam zu machen, das eine Verbesserung des bisherigen Gambiers des Handels bedeutet.

Es sollen zunächst die Ergebnisse der üblichen Gerbstoff-Analysen aufgeführt werden, und zwar nach der bisherigen Filtermethode und nach der jetzt offiziellen Schüttelmethode. Zum besseren Vergleiche werden gleichzeitig die mittlere Zusammensetzung des Block-Gambiers (ebenfalls auf beide Methoden bezogen) und diejenigen eines schlechten Block-Gambiers, wie er häufig im Handel zu finden ist, mitgeteilt (s. Seite 19, Tab. 1).

Ich möchte, bevor ich die obigen Ergebnisse bespreche, bemerken, dass nur solche Ergebnisse miteinander verglichen werden dürfen, die nach derselben Methode erhalten sind, weil die beiden Methoden bei demselben Material verschiedene Nichtgerbstoffgehalte und infolgedessen auch verschiedene Gerbstoffgehalte liefern. Die Filtermethode ergibt immer höhere Gerbstoffgehalte wie die Schüttelmethode und gerade bei Gambier ist der Unterschied besonders gross, was man damit erklärt, dass das bei jedem Gambier vorkommende Katechin beim Filtrieren durch Hautpulver, wie es bei der Filtermethode geschieht, von diesem aufgenommen wird, während es bei dem bei der Schüttelmethode stattfindenden Schütteln mit Hautpulver nicht der Fall ist. Auf den Gehalt an Wasser und Unlöslichem sind bekanntlich die beiden Methoden ohne Einfluss.

<sup>1)</sup> Der Würfel-Gambier führt häufig auch die Bezeichnung „Würfel-Katechu“, was mitunter zu Verwechslungen mit dem eigentlichen Katechu führt. Der Letztere ist ein ganz anderer Extrakt, der nicht aus Blättern und Stengeln, sondern aus dem Holze einer anderen Pflanzenart, und zwar aus dem Holze von *Acacia catechu* hergestellt wird. Der eigentliche Katechu wird auch als *Terra-japonica* bezeichnet und kommt in Gestalt von dunkelrotbraunen Blöcken vorzugsweise aus Pegu, Bengalen und Ceylon.

Tabelle 1.

	Indragiri-Gambier		Durchschnittl. Zusammen- setzung v. Block-Gambier		Block-Gambier, stark verunreinigt	
	Filter- methode	Schüttel- methode	Filter- methode	Schüttel- methode	Filter- methode	Schüttel- methode
	o/o	o/o	o/o	o/o	o/o	o/o
Gerbende Substanz . . . . .	42,4	30,2	39,0	27,0	39,8	27,7
Lösliche Nichtgerbstoffe . . . . .	17,4	29,6	13,0	25,0	9,2	21,3
Unlösliches . . . . .	3,4	3,4	8,0	8,0	14,7	14,7
Wasser . . . . .	36,8	36,8	40,0	40,0	36,3	36,3
	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

Tabelle 2.

	1		2		3		4	
	F.*	Sch.*	F.	Sch.	F.	Sch.	F.	Sch.
	o/o	o/o	o/o	o/o	o/o	o/o	o/o	o/o
Ansatzmenge in g für 250 cem . . . . .	60,9	8,36 g	20,90 g	41,80 g	62,71 g	62,71 g	62,71 g	62,71 g
Spezifisches Gewicht des Filtrates . . . . .	17,4	1,0075	1,0180	1,0380	1,0560	1,0560	1,0560	1,0560
Baumégrade . . . . .	43,5	1,1	2,6	5,4	7,8	7,8	7,8	7,8
Gehalt an Gesamtlöslichem . . . . .	60,9	60,9	60,3	60,3	61,7	61,7	60,9	60,9
„ „ Nichtgerbstoffen . . . . .	17,4	29,6	29,6	29,6	17,4	29,6	17,4	29,6
„ „ löslichem Gerbstoff . . . . .	43,5	31,3	30,7	30,7	44,3	32,1	43,5	31,3
Ausnutzung des Gerbstoffes in Prozent (auf den durch die Analyse gefundenen Gehalt bezogen) 102,6	103,6	101,2	101,7	104,5	106,3	106,3	102,6	103,6

\* F. = Filtermethode. Sch. = Schüttelmethode.

Vergleicht man die Zusammensetzung des Indragiri-Gambiers mit derjenigen der anderen Sorten, so fällt dieser Vergleich zu Gunsten des ersteren aus, und zwar namentlich im Hinblick auf den niedrigeren Gehalt an Unlöslichem und den höheren Gerbstoffgehalt, während die üblichen Handelsmarken einen sehr hohen Gehalt an unlöslichen Stoffen aufweisen, die zum grössten Teil aus Blatt- und Stengelresten infolge der primitiven Herstellungsweise bestehen. Der Indragiri-Gambier enthält derartige Verunreinigungen überhaupt nicht und gibt infolgedessen in der Hitze eine vollständig klare Lösung, die sich erst beim Abkühlen infolge geringer Ausscheidungen von schwerlöslichem Gerbstoff schwach trübt. Gerade hierin liegt ein grosser Vorzug, weil man die aus derartigem Gambier hergestellten Brühen vor der Verwendung nicht erst von den Verunreinigungen zu trennen braucht. Während der Indragiri-Gambier nur wenig Unlösliches enthält, steigt dieses bei den sonstigen Sorten mitunter bis auf 15 Prozent.

Durch das Fehlen der Verunreinigungen wird der Gerbstoffgehalt des Indragiri-Gambiers in die Höhe gedrückt; tatsächlich ist dieser Gerbstoffgehalt um etwa 3 Prozent höher als bei den sonstigen Gambiersorten mittlerer Zusammensetzung. Auffallend ist bei dem Indragiri-Gambier der verhältnismässig hohe Gehalt an Nichtgerbstoffen, der zum Teil wesentlich höher ist, als in den anderen Sorten. Wenn dieser hohe Gehalt, der mit der Zusammensetzung des Rohmaterials oder mit dem Auslaugeverfahren zusammenhängen kann, auch nicht als ein Fehler zu bezeichnen ist, so würde es doch vorteilhaft sein, wenn man die Herstellung des Extraktes so leiten könnte, dass dieser Gehalt nicht so hoch ausfällt, damit dann der Gerbstoffgehalt entsprechend höher wird. Ohne das Verfahren der Herstellung näher kennen zu lernen, lassen sich aus der Ferne nicht ohne weiteres bestimmte Vorschläge zur Abänderung der Zusammensetzung des Extraktes nach der angegebenen Richtung machen. Vielleicht dient aber die vorstehende Bemerkung als Anregung dafür, dass der Extrakt eine noch weitere Vervollkommenung erfährt, denn die Verbräucher des Gambiers haben ein Interesse daran, dass sie ihn möglichst hochwertig erhalten, also mit möglichst hohem Gerbstoffgehalte.

(Schluss folgt.)

## I. A. L. T. C. — I. V. L. I. C. — A. I. C. I. C.

Unserem Mitgliede, Herrn *Erich Müller* von der Extraktfabrik Gebrüder Müller, A.-G. in Benrath, wurde der Königliche Kronenorden vierter Klasse verliehen.

Par décret du 11 novembre 1908, à l'occasion de l'Exposition de Bordeaux, M. *Placide Peltre*, le si sympathique et distingué Président du Syndicat Général des Cuirs et Peaux de France, notre membre effectif „honoris causa“, est promu au grade d'Officier de la Légion d'honneur.

Honorary Editor, Ehren-Redakteur, Rédacteur d'honneur  
Karl Schorlemmer in Worms a. Rh.

No. 342.

# Collegium.

16. I. 1909.

## Ueber eine neue Gambier-Sorte.

*On a new sort of gambier. — Sur une nouvelle espèce de Gambier.*

Von Prof. Dr. JOHANNES PAESSLER.

(Schluss.)

Der Indragiri-Gambier verhält sich auch bei Herstellung von Brühen, die stärker sind als die für die Analyse erforderlichen, also von solchen, wie sie bei der Verwendung in Betracht kommen, sehr günstig. Während manche Extrakte bei der Herstellung stärkerer Brühen infolge reichlicher Ausscheidung von schwerlöslichem Gerbstoff sich nicht sehr vorteilhaft ausnutzen lassen, ist dieses bei dem Indragiri-Gambier nicht der Fall. Diese Verhältnisse sind, wie ich kürzlich in einer Arbeit „Zur Bestimmung der Löslichkeitsverhältnisse von Gerbextrakten“<sup>1)</sup> besprochen habe, bei der Beurteilung von Gerbextrakten von grosser Bedeutung. Ich habe bei dieser Gelegenheit ein Verfahren vorgeschlagen, um für die Löslichkeit der Gerbextrakte bei Herstellung starker Brühen einen zahlenmässigen Ausdruck zu erhalten. Der Indragiri-Gambier ist ebenfalls nach diesem Verfahren geprüft worden, wobei sich bei heisser Auflösung folgendes ergab (s. Seite 19, Tab. 2):

Aus den Ergebnissen der Tabelle 2 ist zu folgern, dass selbst bei Herstellung stärkerer Brühen — also auch bei solchen von 8° Baumé — kein Gerbstoff durch Ausscheidung von schwerlöslichem Gerbstoff verloren geht. Der durch die Analyse gefundene Gerbstoffgehalt kommt mithin zur vollen Ausnutzung. Es wurde bei starken Brühen sogar ein etwas höherer Gerbstoffgehalt gefunden, als wie er durch die Analyse angegeben wird. Es hängt dies damit zusammen, dass bei der Herstellung starker Brühen ein Teil des schwerlöslichen Gerbstoffes, der in dem Analysenergebnis als Unlösliches aufgeführt ist, wieder löslich ist.

Es wurden mit dem Indragiri-Gambier verschiedene Ausgerbungen an kleineren Blütenstücken und auch an einem ganzen Kalbfelle, zum Vergleiche ferner Ausgerbungen mit einem gewöhnlichen Gambier des Handels ebenfalls an einem ganzen Kalbfell ausgeführt. Bei diesen Versuchen hat sich gezeigt, dass der Indragiri-Gambier ein wesentlich helleres Leder liefert als der gewöhnliche Gambier, dass ausserdem die Farbe des Leders wesentlich reiner und gleichmässiger ist als bei letzterem. Dieser Vorzug gegenüber dem gewöhnlichen Gambier ist eine Folge der sachgemässen Herstellungsweise. Es ist dies eine Tatsache, die recht beachtlich ist, da es gerade bei der Verwendung des Gambiers meist darauf ankommt, ein helles Leder von reiner und gleichmässiger Farbe zu erhalten.

<sup>1)</sup> Deutsche Gerber-Ztg. 1908. No. 190 ff. Collegium 1908, Seite 295 ff.



Fasst man die Ergebnisse der Prüfung des Indragiri-Gambiers zusammen so kommt man dahin, dass diese neue Marke zweifellos einen wesentlichen Fortschritt gegenüber den bisherigen Handelsmarken bedeutet und dass ihre Anwendung in Anbetracht der Vorzüge bei dem übrigens wenig höheren Preise empfohlen werden kann.

## Die Bewertung der Weidenrinden nach Prof. J. von Schroeders Spindelmethode.<sup>1)</sup>

*The valuation of willow bark according to Prof. J. von Schroeder's hydrometer method.*

*L'évaluation de l'écorce de saule par la méthode aérométrique du professeur J. von Schroeder.*

Von W. APPELIUS und F. MERKEL.

Mitteilung aus dem Laboratorium der Deutschen Gerberschule zu Freiberg (Sachsen).

Die Weidenrinde ist ein vorzügliches Gerbmateriale. Für unsere einheimische Lederindustrie spielt sie zwar keine grosse Rolle, weil nennenswerte Quantitäten nicht zu haben sind.

Eine grössere Rolle spielt die Weidenrinde dagegen in Russland, wo diese in der Ober- wie Unterleidergerberei verwendet wird.

Da uns durch Vermittlung russischer Schüler eine grössere Anzahl Weidenrinden aus Russland zur Verfügung gestellt wurde, so haben wir da die Anfrage nach einer Bewertungstabelle für Weidenrinden nach Art der von Schroeder'schen Spindelmethode sich stets wiederholten, eine solche ausgearbeitet und übergeben sie hiermit zur allgemeinen Benutzung.<sup>2)</sup> Wir wollen aber auch bei dieser Gelegenheit wieder darauf hinweisen, dass die Spindelmethode die chemische Analyse nicht ersetzen soll und kann. Mit Hilfe der Spindel können nur grössere Differenzen in der Qualität leicht und sicher nachgewiesen werden. Der Praktiker, der nicht jeden Posten Rinde chemisch untersuchen lassen kann, wird daher sicher vorteilhafter kaufen, wenn er vorher nach der Spindelmethode bewertet und nicht nur nach dem Augenschein taxiert.

(Siehe Tabelle „Zur Bewertung der Weidenrinden“.)

In aner kennenswerter Weise haben sich einige Schüler im Laboratorium, besonders Herr Hilke, der Nachprüfung der Tabelle unterzogen. Die Prüfungstabelle bestätigt die Richtigkeit der von uns gefundenen Zahlen.

(Siehe „Prüfung der Tabelle für Weidenrinden etc.“ Seite 24.)

<sup>1)</sup> Nach gütigst vom Verfasser eingesandtem Sonderabdruck aus der Deutschen Gerberzeitung 1908, No. 296.

<sup>2)</sup> Die Arbeitsweise, Ablesung der Baumégrade unter Berücksichtigung der Temperatur u. s. f., hat nach den von Prof. von Schroeder in seiner Anleitung zur Bewertung der Gerbmateriale nach der Spindelmethode gegebenen Erläuterungen zu erfolgen.

**Tabelle zur Bewertung der Weidenrinden.**

(100 g feingepulverte Rinde 24 Stunden mit 1 Liter Wasser von 15° C. behandelt und die Brühenstärke festgestellt.)

Brühenstärke Baumé Grade bei 15° Cels.	Spez. Gewicht	Wahrscheinlicher Extraktgehalt		Wahrscheinl. Gehalt an gerbender Substanz %
		in kaltem Wasser lösli. Teil %	Gesamt- Extrakt %	
0,48	1,0031	9,5	15,3	8,9
0,50	1,0034	9,7	15,6	9,0
0,52	1,0035	9,9	15,9	9,1
0,54	1,0037	10,1	16,3	9,2
0,56	1,0038	10,3	16,7	9,3
0,58	1,0040	10,6	17,1	9,4
0,60	1,0041	10,9	17,5	9,5
0,62	1,0042	11,2	17,9	9,6
0,64	1,0044	11,6	18,4	9,7
0,66	1,0045	12,0	18,8	9,8
0,68	1,0047	12,4	19,2	9,9
0,70	1,0048	12,9	19,6	10,1
0,72	1,0049	13,4	20,0	10,3
0,74	1,0051	13,7	20,5	10,5
0,76	1,0052	14,1	20,8	10,7
0,78	1,0054	14,5	21,1	10,9
0,80	1,0055	14,9	21,4	11,3
0,82	1,0056	15,3	21,7	11,5
0,84	1,0058	15,7	22,1	11,6
0,86	1,0059	16,2	22,5	11,7
0,88	1,0061	16,9	23,0	11,8
0,90	1,0062	17,5	23,4	12,0
0,92	1,0063	17,9	23,7	12,2
0,94	1,0065	18,1	23,9	12,3
0,96	1,0066	18,4	24,1	12,4
0,98	1,0068	18,7	24,3	12,6
1,00	1,0069	19,1	24,5	12,8

Durchschnittszahlen	Gerb. Substanzen Schüttelmethode	Gerbstoff Löwenthal
Allerschlechteste Rinde . . . . .	5 %	4,3 %
Mittel für Weidenrinden . . . . .	10 %	8,8 %
Gute Rinden . . . . .	13 %	11,4 %
Beste Rinden . . . . .	15 %	13,2 %

**Prüfung der Tabelle für Weidenrinden im Schüler-Laboratorium der  
Deutschen Gerberschule.**

Num- mer	Name des Schülers	Gerbstoff nach der Analyse %	Spindelmethode		Differenz zwischen Analyse und Spindel- methode %
			Brühen- stärke %	Gerbstoff %	
1	Karl Hilkené . . .	14,0	0,97	12,5	1,5
2	„ . . .	11,4	0,85	11,7	0,3
3	„ . . .	9,7	0,68	9,9	0,2
4	„ . . .	10,9	0,71	10,2	0,7
5	„ . . .	12,0	0,87	11,7	0,3
6	Const. Paschkoff . .	9,0	0,50	9,0	0,0
7	„ . . .	12,0	0,92	12,2	0,2
8	Jacob Burlew . . .	9,7	0,67	9,9	0,2
9	„ . . .	10,9	0,74	10,5	0,4
10	Karl Hilkené . . .	13,7	0,93	12,3	1,4

### Determination of Water in Sod Oils.<sup>1)</sup>

*Ueber die Bestimmung des Wassers in Degras. — Sur le dosage  
de l'eau dans le dégras.*

By Dr. LOUIS E. LEVI and E. V. MANUEL, S. B.

The question, whether the sand or Fabrian method is more accurate for the determination of water in sod oils and moellons, has been before the chemists employed in the leather industry for quite a long while. Not wishing to discuss the pros and cons of each respective method, we desire to give the method employed by us, which has yielded excellent and most satisfactory results. The sod oil or moellon is placed in a weighed flask (see illustration) with some washed and dry sand and placed in a Victor Meyer constant heater filled with Toluol boiling point 107° C. The upper end of the pipette is connected with a carbonic acid cylinder or apparatus and the stream turned on so as to pass through one wash bottle containing concentrated sulphuric acid and then through a wash bottle containing glass wool. The carbonic acid gas is regulated so as to pass through the bottles about two bubbles per minute. Heat is now applied to the drying apparatus and the oil and sand mixture allowed to remain under these conditions about three hours when the glass weighing bottle pipette is placed in the desiccator to cool, then weighed. The weight will be found to be constant in about this time.

<sup>1)</sup> Reprint, kindly sent by the authors, from Journal of American Leather Chemists Association, November, 1908.

(To be continued.)

Extracts from      Auszüge aus anderen      Extraits  
other Journals:      Zeitschriften:      d'autres journaux:

*La Fabrication des dégras artificiels* par U. J. Thua u.  
(Le Cuir, Juin 1908 p. 8. Juillet p. 17).

Dans une série d'articles publiés dans la nouvelle revue, Le Cuir, M. Thua u étudie les différents procédés d'obtention des dégras artificiels, à partir de la suintine, des huiles de poisson oxydées, d'oléine, de déchets de graisse etc. Il indique un assez grand nombre de formules intéressantes et met en évidence les résultats plus ou moins bons que l'on peut obtenir par leur emploi.

L. M.

*La chaux employée en tannerie.* (Halle aux Cuirs — 5 Juillet 1908 p. 424).

Ce travail représente les résultats de toute une série d'analyses des chaux employées dans les différents centres de tanneries en France et à l'étranger. Il résulte de cette étude que les chaux françaises et allemandes sont plus caustiques que les chaux américaines.

L. M.

*Les propriétés physiques des colloïdes hydro-oxy-chloro-ferriques. Essai d'une définition de l'état micellaire*  
par Giovanni Maefitano.

(Revue générale des Sciences 1908. No. 15 p. 614).

M. Maefitano s'est proposé de suivre dès son apparition et dans toutes ses transformations successives une matière colloïdale et il a choisi celle qui se forme dans la plus grande simplicité: c'est le composé hydro-oxy-chloro-ferrique qui se forme par hydrolyse dans les solutions de perchlorure de fer.

1. Après avoir rappelé la marche des phénomènes de diffusion et d'osmose des solutions de chlorure ferrique, il étudie les propriétés optiques déjà mentionnées par Spring et montre que la matière colloïdale, une fois formée, confère aux milieux, suivant leur état et leur composition, l'hétérogénéité optique.

2. Il signale que les expériences de Cotton & Mouton, au moyen de l'ultramicroscope, démontrent l'exactitude de la conception de Graham, à savoir que les colloïdes forment dans les liquides des particules de dimensions beaucoup plus grandes et de mobilité beaucoup plus faible que les molécules ordinaires. C'est à ces particules colloïdales que Naegeli a donné le nom de micelles.

3. Il étudie ensuite l'emploi des membranes de collodion pour la dialyse des solutions colloïdales.

4. M. Maefitano cherche à expliquer la pression osmotique en admettant que les micelles ont une tendance à se repousser les unes les autres.

5. L'auteur rappelle le phénomène de la cataphorèse qui se manifeste lorsque l'on fait passer un courant électrique dans le colloïde hydro-oxy-chloro-ferrique et qui résulte d'un déplacement des micelles en sens inverse du courant: puis il étudie ce qui distingue ce phénomène de celui de l'électrolyse.

6. En même temps qu'il étudie les changements de l'équilibre chimique dans les solutions de perchlorure de fer en voie d'hydrolyse par les

mesures de la variation de la conductibilité électrique, l'auteur a eu soin d'examiner, d'une part, les propriétés physiques des colloïdes qui prenaient naissance dans ces liqueurs et, d'autre part, d'établir, par l'analyse chimique, la composition qualitative et quantitative des corps en présence.

7. Il définit l'état micellaire, comme celui de composés doubles, formés d'un nombre variable, qui peut être très grand, de molécules insolubles associées d'une manière suffisamment stable avec une molécule d'électrolyte.

L. M.

***Théorie colloïdale de la teinture.*** M. L. Pelet-Jolivet.

(Revue générale des matières colorantes 1908. No. 136 p. 97.)

L'auteur étudie jusqu'à quel point les phénomènes d'adsorption, d'électrisation de contact et de coagulation des colloïdes interviennent dans les phénomènes de teinture.

L. M.

***Contribution à l'étude des phénomènes de teinture, sur l'absorption des colorants acides et du tanin par la soie.*** P. Sisley.

(Revue générale des matières colorantes 1908. No. 140, p. 226.)

L'auteur rappelle d'abord ses expériences antérieures (même revue 1902<sup>er</sup> p. 89) dans lesquelles il a montré qu'il y avait un parallélisme étroit entre l'extraction des colorants acides par les dissolvants neutres non miscibles et l'extraction de ces colorants par la soie. Son nouveau travail apporte de sérieux arguments en faveur d'une hypothèse émise dans le précédent travail et qui consistait à admettre que l'addition d'acide avait pour but de favoriser la formation de combinaisons moléculaires entre la fibre ou le dissolvant et la matière colorante. Au point de vue de l'absorption du tanin par la soie en solution aqueuse neutre, Sisley démontre qu'il est un point de dilution à partir duquel la soie n'absorbe plus de tanin: si on ajoute un acide, l'absorption en liqueur diluée est presque totale.

L. M.

***Les fraudes sur les cuirs en poils.*** A. Schmidt.

(Le Cuir 1908. Nos 4, 5, 7, 9, 11.)

L'auteur examine quelles sont les méthodes de contrôle utilisées par le tanneur pour se rendre compte des fraudes pratiquées sur les cuirs en poils, et basées soit sur les poids des peaux reverdies, soit sur les poids de tripe, qu'elles fournissent. Il indique un modèle de livre pour la comptabilité de fabrique relative au poids des cuirs frais et des cuirs reverdis.

L. M.

***Rapport de la commission nommée pour examiner les accidents professionnels consécutifs à la fabrication du cuir au chrome.***

(Le Cuir 1908. No. 7, p. 17.)

Les conclusions de ce rapport sont que le tannage au chrome ne présente aucun danger spécial pour la santé des ouvriers et qu'en prenant quelques précautions pour que les liqueurs de bichromate n'entrent par des blessures dans la circulation du sang, il ne se produira aucun accident grave dans le personnel employé à cette fabrication.

L. M.

**L'épilage à l'acide sulfureux.** Ed. Nihoul.

(Bourse aux Cuirs de Liège 1908. No. 38, p. 8.)

A propos de l'article de M. Thuau (Collegium 1908. No. 326) sur l'épilage à l'acide sulfureux, M. Nihoul annonce qu'il a déjà entrepris l'étude de cette question et qu'il se réserve de publier ultérieurement les résultats complets de ses recherches.

Contrairement aux données de M. Thuau, il a réussi à obtenir l'épilage avec l'acide sulfureux seul. Il a également réalisé l'épilage par l'acide sulfurique dilué, l'acide chlorhydrique dilué, l'acide acétique, l'acide formique, de peaux imprégnées de sulfate de soude, de sulfite de soude, d'acétate de soude, de sulfate de magnésie etc.

Il attribue l'épilage à l'action hydrolysante des acides à l'état naissant.

L. M.

**Essai sur la solidité de différents tannages.** Ch. Buzot.

(Bourse aux Cuirs de Liège 1908. No. 38, p. 10.)

Cet essai, inspiré et guidé par le prof. Wauters a pour but de fixer la résistance du cuir à l'action de l'eau. Le travail de M. Buzot a porté sur le cuir fort ancien système, le cuir lissé au tonneau sans surcharge, le cuir lissé au tonneau avec surcharge, le cuir aux pressions. Comme on pouvait le prévoir, c'est le cuir fort ancien système qui cède le moins de matières solubles à l'eau, le cuir aux pressions se place entre les deux cuirs surchargés.

La quantité de tanin, par rapport au non-tanin, qui dégorge à l'eau, est plus grande pour les différents lissés que pour le cuir fort et le cuir aux pressions.

L. M.

**Lederappreturen.** L. E. Andés. (Chem. Revue. XV. Jahrg. S. 192).

Verf. schildert zunächst die Bestandteile der im Handel befindlichen Lederappreturen und empfiehlt als beste reine Schellacklösung, da diese am wenigsten dem Verderben ausgesetzt ist, den schönsten Glanz gibt und am haltbarsten ist, weil sie in getrocknetem Zustande wasserunlöslich ist. Als wichtig für die Güte der Appretur führt er an:

1. die vollständige Beseitigung des im Schellack enthaltenen Wachses,
2. die Art des verwendeten Alkali, von welchen er Borax als dem unschädlichsten den Vorzug gibt und daneben aber für allgemeine Verwendung auch bei fettem Leder Aetzkali für das Beste hält,
3. die Alkalibeständigkeit des Farbstoffs, des Nigrosins.

M. W.

**Lederkenntnis.** (Verfasser ungenannt).

(Gummi-Zeitung 1908. S. 1151, 1178, 1199, 1264 u. 1313).

I. Allgemeines. Verfasser führt an, dass bei dem heutigen Konkurrenzkampfe das alte mit grossem Zinsverluste arbeitende Grubengerbverfahren verlassen worden ist. Es kommen vielfach geschönte und beschwerte Leder auf den Markt, so dass es für den Konsumenten unerlässlich ist, seine Ware chemisch untersuchen zu lassen.

II. Der Fettgehalt des lohgaren Leders. Jedes Leder ist fettig, auch solches enthält noch geringe Mengen Fett, dem dasselbe entzogen wurde. Bei allen Ober-, Sattler- und technischen Ledersorten ist ein künstlich erhöhter Fettgehalt unerlässlich, der bis zu einer Fettbeschwerung führen kann. Verfasser teilt die Leder nach ihrem Fettgehalt ein in: schwach, mittelmässig, stark, sehr stark und überfettet. Die überfetteten Leder sind zwar widerstandsfähiger, zeigen jedoch nach einiger Zeit einen Ausschlag, der meist aus hochschmelzenden Fetten besteht, ebenso zeigen diese Leder Pickelbildung und „Ausharzen“. Verfasser fand in Riemen und Geschirrlleder 8,92—41,62 %, Rindleder 11,16—33,03 %, Kipsen 14,19—29,28 %, Kalbleder 12,15—28,33 % Fett.

Die chemische Analyse vermag Menge und Art des verwendeten Fettes festzustellen.

III. Der Aschengehalt des Leders. Normales lohgares Leder zeigt einen Aschengehalt von 0,3—2,0 %; der aus den Aschern aufgenommene Kalk wird bei gewissen Schnellgerbverfahren nicht ausgewaschen, sondern durch Behandeln mit Schwefelsäure als Gips schwerlöslich gemacht, solche Leder enthalten 4 % und mehr Asche. Ausser Gips werden noch andere Beschwerungsmittel angewandt, wie Chlorbaryum, Pfeifenerde und Schwerspat. Anders verhält sich der Prozentgehalt an Mineralstoffen bei mineralisch gegerbten, z. B. chromgaren Ledern, die 10—15 % Aschenbestandteile enthalten, ohne dass man in diesem Falle von einer betrügerischen Beschwerung reden kann.

IV. Der Auswaschverlust des Leders. Durch Wasser lässt sich dem Leder der lose in den Poren eingelagerte vegetabilische Gerbstoff entziehen, während der mit der Faser verbundene nicht auswaschbar ist. Ein Leder, das viel nicht gebundenen Gerbstoff enthält, ist spezifisch schwerer und widersteht Witterungseinflüssen schlechter, da es bald durch Auswaschung porös wird und brüchig ist. Diese Gerbstoff-beschwerten Leder werden meist nach dem Extraktverfahren dargestellt und zeigen auf der Narbenseite eine dunkle Farbe. Reelle Gerbereien entfernen den nicht gebundenen Gerbstoff durch Waschen. Leder nach der alten Grubengerbung enthält 3 bis 9 %, beschwerte Leder im Mittel 12 % nicht gebundenen Gerbstoff. Ausserdem werden durch den Auswaschverlust andere Beschwerungsmittel, wie Traubenzucker, Melasse, Chlorbaryum, Salz etc., ermittelt.

V. Die künstliche Beschwerung des Leders. Das Leder wird mit den mannigfachsten Mitteln beschwert, meist mit Zucker, Chlorbaryum, Schwerspat, Salz, Glycerin, Stärke, Ton und Pfeifenerde. Die löslichen Stoffe werden nach dem Auswaschen aus der Grube und Austrocknen auf das Leder aufgetragen, das in diesem Zustande die Substanzen leicht aufnimmt, sie mitunter beim Lagern wieder ausschwitzt. Unlösliche Materialien, wie Ton etc., werden mit der Appretur aufgetragen. Schwerspat wird durch Tränken des Leders mit Chlorbaryumlösung und nachheriger Behandlung mit Schwefelsäure erzeugt. Auf die Beschwerung mit Gerbstoff und Fett ist oben bereits eingegangen.

M. W.

No. 343.

# Collegium.

23. I. 1909.

## Observations on the effect of „Artificial Feedstuffs“ upon Hides and Skins.

*Bemerkungen über den Einfluss „künstlicher Futterstoffe“  
(Mastfutter) auf Häute und Felle. — Remarques sur l'influence  
de la nutrition artificielle sur les peaux.*

By ALFRED SEYMOUR-JONES.

Received for publication 13. I. 1909.

The effect of artificial feeding of cattle and sheep as a whole, is one of great interest to all Agriculturalists, and is not devoid of interest to the Leather Manufacturer. And having been carefully studied by stock-raisers for many years it is safe to say, never has it assumed such prominence as during the past decade and will continue to do so.

The entire problem involves the success, or otherwise of profitable stock raising in all climes, whether it be the fattened oxen, or sheep. In the latter case the wool yield plays no mean part, and that fact from the Tanners stand point should not be overlooked. The time would appear to have gone by, in a large measure, when cattle and sheep fattened by foraging for themselves, plus root crops to help out during winter months.

The aid of science and technical knowledge has been hailed by the Agriculturalists to assist them in furnishing prepared foodstuffs for fattening, for increasing yield of milk, butter, &c., &c. The beasts are made to „speed up“ in bulk and weight, or produce larger quantities of milk, &c. In the case of sheep, fattening has been pushed to an alarming extent, because they possess an additional profit maker in the fleece.

All, or nearly all of these artificial foods are manufactured wholly from oilseeds, or oilseeds plus chemicals. Immense factories have been built, employing thousands of work-people — a feature not without its benefits to mankind.

It is possible that the changed conditions have escaped the notice of some leather manufacturers, and where they have been observed, the effect upon their industry probably has not been noted. It is hoped, as an outcome of this article, the attention will have been called of the Tanner or his scientific and technical assistants to a suggested cause for the increased presence of grease in the hides and skins, upon which some new light is, and can be thrown by maturer thought.

In discussing this question we must not overlook the following points:

No stock-raiser or breeder of domestic cattle or sheep interests himself, in the remotest degree, in the welfare of his animal's skin as an article of value. It is only of use as a covering to the carcase, or as a base from which



the wool grows. Its quality does not concern him. When he sells his animals, the skins form not part of the barter. Nor do they interest the butcher, except as a by-product.

It may truly be said, that the skin of the animal is to the stock-raiser, from its birth to its death, but a dispised, uncared for, and neglected commodity — a minus quantity; yet, to the tanner it is the valuable raw material, without which the leather trade would not exist. So ancient and valuable a factor are hides and skins, in all sorts and conditions of cure, that the ends of the earth are scoured to maintain a supply, so extensive in volume and value, as to rank within the first four great items of trade.

During the past thirty years a great change has come over the flesh-food problem. Not only are the British Agriculturalists devoting increased attention to increasing the carcase weight, but „Overseas“ in South America and Australasia, large and powerful corporations are in existence, raising, slaughtering, and shipping cattle and sheep carcasses, in perfectly equipped cold storage ships to all parts of the World, where a Market exists. These Freezing Companies, as they are sometimes called, pride themselves upon their success in feeding. All their herds or flocks are bred from prize British stock, with as much care bestowed upon their feed and comfort as if they were upon our smaller home farms, where frequently the atmospheric conditions are not as favourable as in the Southern Hemisphere.

Although in the Southern half of the World, oilcake, and its various allies may not be, and probably is not, an article of considerable commerce, nevertheless, artificial fattening is well understood and practised, by allowing the stock to graze upon those grasses, &c., &c. Which yield the oilseeds of commerce, like rape, linseed, cotton and other seeds, from which the British Oilcake Maker expresses the surplus oil when making the cake. It is not within the purview of this article to enter into the very complex chemistry of oils and fats; suffice it to say, that animal and vegetable oils and fats differ materially both chemically and physically. Any vegetable fats eaten by an animal become wholly, or in part, converted during the process of internal assimilation into animal fat. Should the art of fattening be pushed to extremes, as it frequently is, it would appear from observation that some of the vegetable fat is converted into animal fat, the balance either passing away through the intestines, or lodging in the skin in a partially converted state, and this proportion varies in different animals according to their power of fat assimilation, distribution, &c.

Large heavy leather tanners have complained that they experience a continued increase in greasy domestic hides during the past decade.

By domestic hides or skins is meant, all skins off animals which have been bred and raised from British stock. Wild or nomadic breeds are excluded.

It is proposed to show the relation between artificial feeding in skins, by taking the case of the domestic sheep skin. All sheep skin tanners are fully alive to the presence within the skin of fat in varying proportions, according to the breed of the sheep. The Upland breeds contain less grease than the Lowland breeds. Fat in some form is necessary to woolformation in some mysterious way. Hair likewise requires fat, but the quantity is so small as

not to call for comment. Fat will vary in a sheep skin according to age, besides environment. In consequence of the peculiar construction of a sheep pelt, the internal layer, or mass of fibres, is not as compact as in the case with other animals. This solidity of internal structure depends almost entirely upon the amount of fat, or its equivalent, is present. If fat is abundant it apparently displaces free gelatine, or what is called interfibrillary tissue. All such fat when expressed, or worked out of the skin contains dissolved skin substance. If fat is absent, then the skin is as compact as a calf skin, and no separation of grain from flesh appears, but as a rule such skins are thin, and from hair sheep.

This separation of grain from flesh, commonly called „looseness“, has been known from early times, and was taken advantage of by some leather dressers during the pre-splitting machine days, in order to obtain split skins, called „grains“, and „fleshes“, or when tanned or tawed „skivers“ and „chamois“ respectively. Such looseness could be created and increased at will, but today it is anxiously avoided, and increasingly difficult to prevent.

During the past three decades, which period is coterminous with increased artificial fattening, the amount of skin grease expressed during the process of manufacture has increased, almost annually.

In the last decade, particularly, a new form of looseness has appeared. Skins which appear perfect on the grain will be found on the flesh side very loose in one or two places only on the shoulder, or just below it. These patches seldom exceed the size of a man's hand. The looseness differs materially from that prevailing before 1880, which was common to the whole skin, where as in the present case, the whole skin will be free, except for these one or two patches. A curious and ominous feature of such skins is, after the grease has been pressed out, and the tanned skin dried, the grain side not infrequently exhibits hundreds or thousands of small lumps, which may be likened to shot being secreted between grain and flesh. On incising one of these nodules a small ball of hard fat, waxlike in character, is observed, which is insoluble in ether, and probably belongs to one of the cholesterol groups. Invariably all such skins are from excellently nourished sheep, and very probably artificially fattened sheep. It would be extremely difficult for a leather manufacturer to trace the original source of the hide or skin; therefore, in attributing the new form of looseness, plus the nodules of waxy fat, to artificial feeding common sense must be brought into play. Sufficient is it to say, no such looseness of nodules were experienced prior to ten years ago. All these „nodule“ skins are loose.

In order to ascertain how far artificial feeding has been adopted within the British Isles a large number of farmers, breeders, etc. have been approached. One and all agree that it has been practised, and continues steadily to increase. Turning to the British Board of Trade for statistics showing the annual imports and exports of oilseeds and oilcakes they very kindly sent a mass of figures, which to give in full would weary the reader. It will serve the purpose if the figures of 1898 and 1907 inclusive are given as illustrating the growth, or decline.

Statement showing the quantity and value of oilseeds imported into the United Kingdom during the years 1898, and 1907.

Cotton Seed			Linseed		
Year	Quantity Tons	Value £	Year	Quantity Quarters	Value £
1898	430,432	2,069,111	1898	1,688,515	2,920,634
1907	758,152	4,881,653	1907	2,071,534	4,397,247
Rape Seed			Oilseeds unenumerated		
Year	Quantity Quarters	Value £	Year	Quantity Quarters	Value £
1898	258,951	367,736	1898	171,715	339,609
1907	261,960	551,157	1907	476,634	1,037,662

The maximum quantity of cotton seed was imported in 1907 — of Linseed 2,785,983 quarters in 1904 — of rape seed 309,325 quarters in 1904, of oilseeds unenumerated in 1907.

Statement showing the quantity and value of oilseed cake imported into the United Kingdom during the years 1898, and 1907.

Cotton Seed Cake			Linseed Cake		
Year	Quantity tons	Value £	Year	Quantity tons	Value £
1898	158,672	765,799	1898	220,352	1,465,730
1907	162,689	964,977	1907	141,011	1,024,782
Maximum in 1899 194,105 tons			Maximum in 1899 223,694 tons		

#### Rape Seed Cake and other sorts

Year	Quantity tons	Value £
1898	11,729	52,715
1907	26,034	144,965

Maximum in 1906 37,247 tons.

Statement showing quantity and value of oilseed cake the produce of the United Kingdom exported from the United Kingdom in 1904 and 1907. The years 1898 to 1903 not separately enumerated.

Cotton Seed Cake			Linseed Cake		
Year	Quantity tons	Value £	Year	Quantity tons	Value £
1904	3,131	12,833	1904	101	654
1907	13,923	55,894	1907	110	870
Maximum in 1906 21,432 tons.			Maximum in 1905 543 tons.		

Rape Seed Cake			Other sorts		
1904	3,054	11,811	1904	15,349	77,292
1907	1,762	8,633	1907	6,379	41,286
Maximum in 1904			Maximum in 1904.		

These figures are exclusively representative of the amount of cake consumed within Great Britain, and clearly show how great the increase has been. Figures showing the total weights of other materials employed in preparing artificial foods are not available. All, or nearly all this mass of cake has gone in the direction indicated, namely, the fattening of cattle and sheep, whereas the total head of both has decreased, and the quantity of cake increased — it follows that the average weight of each animal must have increased. This excessive fattening cannot be without its effect upon the hide or skin, therefore, one is drawn by deductions to the conclusion: „That excessive artificial feeding with fat yielding foodstuffs is not without its detrimental results upon sheep skins, so far as it may apply to „Looseness“ in sheep skins (or grease in hides), and unless some scientific mind can devise some alteration in the constitution of the foods in question, to assist assimilation and conversion into animal fats the sheep skin tanners, who rely upon domestic sheep skins as their raw material, must expect an increase rather than a decrease in „looseness“ in the future.

## Determination of Water in Sod Oils.

*Ueber die Bestimmung des Wassers in Degras. — Sur le dosage de l'eau dans le dégras.*

By Dr. LOUIS E. LEVI and E. V. MANUEL, S. B.

(Continued.)

The following is a comparison of the results obtained by the Fahrion and our method: —

	Fahrion H <sub>2</sub> O %	CO <sub>2</sub> method H <sub>2</sub> O %
I . . . . .	25.35	23.87
II . . . . .	23.43	24.50
III . . . . .	25.34	25.61
IV . . . . .	43.20	43.31
V . . . . .	20.86	21.01 <sup>1</sup>
VI . . . . .	22.50	22.02 <sup>2</sup>
VII . . . . .	7.55 <sup>1</sup>	42.61 <sup>2</sup>

<sup>1</sup>) Nearly impossible to get even approximate results, due to spurting.

<sup>2</sup>) Crucible method

We have also tried the same method with a variation of placing a weighed platinum crucible into the weighing bottle without the use of sand and got very good and accurate results. The only objection to the crucible method is: — a little oil sticks to the end of the pipette which must be washed off with petroleum ether or dichloroethylene, added to the contents of the crucible, evaporated and weighed. As the oil is very difficult to dissolve and evaporation very tedious the investigation of the crucible method has been deferred. With the carbonic acid method the ash can not be obtained from the same sample but in the crucible method ash and moisture can be



1/2" Ground for Cover fit.

2 Holes-Opposite Each Other  
Note. When Cover is in place  
Hole must be free.

obtained from the original sample. There is absolutely no spurting and no oxidation of the oils. The temperature of drying is always constant and the amount of water contained in the oil does not affect the accuracy of the method. We have also adopted the  $\text{CO}_2$  method for soaps, substituting dry air in place of the carbon dioxide with excellent results.

### Iodine Value of Oils.<sup>1)</sup>

*Die Jodzahl der Oele. — L'indice d'iode des huiles.*

By Dr. LOUIS E. LEVI and E. V. MANUEL, S. B.

In the management of the laboratory as well as in the factory the principal factor to be considered is: — To obtain the greatest efficiency at the least cost. The laboratory of the trade-chemist as well as that of the manufacturer must be run on this plan in order to show the minimum percentage of cost. The American chemist is often handicapped by his European confrere by the prices of the chemicals which are necessary for the successful plying of his profession. Small reductions in cost of operating expenses tend to make the photograph of the ledger of the trade-chemist at the end of the year, glow with that warmth of pleasure equaled only by an increasing clientage.

<sup>1)</sup> Reprint, kindly sent by the authors, from Journal of American Leather Chemists Association, Dezember, 1908.

The manufacturer who has installed a laboratory, is also well pleased with the results aside from the benefits derived. The chemist so employed has smooth sailing and can more easily obtain the necessary means to carry on his investigations and broaden his field of work. With this object in view and at the same time to study the new materials offered by the chemical industry, we have made a study of new materials to take the place of some used in the analysis of oils. Chloroform has long been used in the determination of the „Iodine Value of Oils,“ and we have made experiments with carbon tetrachloride and pentachlorethane to take the place of this easily decomposable chloroform. The following are the results obtained, compared with the old method: —

Samples No. 1	Iodine values	
	By $\text{CCl}_4$	By $\text{CHCl}_3$ (Hanus)
Cod liver oil	154	154
Olive oil	85.3	84.1
Sperm oil	83.5	83.8
Neatsfoot oil	75.01	74.7
„Tau“ oil	32.50	33
Samples No. 2	Iodine values	
	By $\text{C}_2\text{HCl}_5$	By $\text{CHCl}_3$ (Hanus)
Cod liver oil	158	157
Olive oil	86	85.1
Sperm oil	84.4	83.8
Neatsfoot oil	72.6	72
„Tan“ oil	33.1	33

The above tests show to us that either carbon tetrachloride or pentachlorethane can be substituted for chloroform and yield excellent and reliable figures. We have also found that the chloroform in order to give good and accurate results, must be kept in a dark cool place and freshly distilled before using, as it is liable to decomposition by the action of heat and sunlight as is well known by surgeons, who wish to employ it as an anesthetic.

We have adopted the use of  $\text{CCl}_4$  in preference to  $\text{C}_2\text{HCl}_5$  on account of its comparative low cost and being easily obtainable. It is easily purified and will keep without decomposition with little or no care. We employ two methods for the purification of carbontetrachloride, either of which gives good results: —

**Purification by Hyposulphite of Soda.**— Commercial carbontetrachloride is shaken with a solution of „Hypo“ at intervals of onehalf hour for about two hours. Let settle and separate the two layers in a funnel. The  $\text{CCl}_4$  is then shaken with a 5 per cent. solution of  $\text{NaOH}$  every 15 minutes for one hour. Separated, again dried with chloride of calcium fused, and distilled.

**Purification by Iodine.** — The  $\text{CCl}_4$  is shaken with Hanus' Iodine solution the same length of time, then treated with a solution of 5 per cent.  $\text{NaOH}$ , separated, dried with  $\text{CaCl}_2$  and distilled.

As either of the above methods of purification yield an excellent product the chemist can use the one which best suits his fancy, without the fear of unreliable results.

We are also experimenting on the use of dichlorethylene, trichlorethylene, perchlorethylene, tetrachlorethane and pentachlorethane, in the extraction of fats to take the place of petroleum ether or benzene.

Extracts from      Auszüge aus anderen      Extraits  
other Journals:      Zeitschriften:      d'autres journaux:

*Recherches sur les Cuirs et sur les Peaux,*  
par M. le Capitaine Nicolardot. (Bulletin de la Société d'Encouragement  
pour l'Industrie Nationale. 1908 — Juin — p. 783 à 789).

Ce mémoire comprend deux parties:

1. Il étudie dans quelle région doit être prélevée l'échantillon destiné aux déterminations de la résistance à la traction et à l'allongement ainsi que l'échantillon destiné aux déterminations chimiques (Dosage de l'eau de la graisse etc.). En tenant compte des déterminations antérieures de M. Boulanger (Bull. Soc. Enc. Janvier et Juillet 1905), il propose de prélever les deux échantillons à la suite l'un de l'autre, dans le sens longitudinal, dans la région de l'estomac. C'est dans cette région que le cuir présente la résistance maxima.

M. Nicolardot démontre que la résistance des éprouvettes prélevées parallèlement à la raie du dos est en général plus grande que celle des éprouvettes découpées dans le sens perpendiculaire.

L'inverse a lieu dans le collet.

2. La deuxième partie du mémoire est relative à l'étude de la nature de l'eau contenue dans les peaux et les cuirs.

M. Nicolardot fait ressortir les inconvénients des méthodes généralement employées pour le dosage de l'eau dans les cuirs (dessication dans le vide et dessication à l'étuve), il propose une méthode qui était déjà employée dans divers laboratoires et qui consiste à éliminer d'abord la matière grasse au chloroforme puis à sécher à l'étuve à 110°. De l'examen des chiffres contenus dans le mémoire, il résulte que la teneur en eau trouvée par ce procédé est toujours supérieure à celle fournie par la dessication dans le vide sec pendant 48 heures. L'écart moyen est voisin de 2%. L. M.

*Etude sur la Fabrication des Vernis au Copal* par Ach. Livache.  
(Bulletin de la Société d'Encouragement à l'Industrie Nationale  
Juin 1908 p. 812 à 820).

Le brillant d'un vernis et sa résistance aux agents atmosphériques sont d'autant plus grands que le copal employé présente une plus grande dureté: mais, pour rendre les copals durs complètement et facilement solubles, on est obligé de les soumettre à l'action d'une température élevée qui altère la qualité des vernis en les rendant colorés et collants.

M. Livache propose de dissoudre le copal dans les solvants suivants:

1. Pour les vernis volatiles: faire usage, pour 10 grammes de copal, de 40 gr. d'alcool amylique additionné de 2 gouttes d'acide nitrique.

2. Pour les vernis gras: pour une partie de copal, une partie d'essence de thérébentine, 0,4 d'huile de lin, 0,6 d'acide gras d'huile de lin. Ce vernis gras séchant un peu moins vite que les anciens vernis, on y remédie en y adjointant une petite quantité de résinate de manganèse et en le chauffant pendant quelques heures à 130—140°. L. M.

Honorary Editor, Ehren-Redakteur, Rédacteur d'honneur  
Karl Schorlemmer in Worms a. Rh

No. 344.

# Collegium.

30. I. 1909.

## Beitrag zur Gerbstoffextraktprüfung.

### *Testing of tanning extract. — Contribution à l'examen des extraits tannants.*

Von Dr. A. GANSSEK.

Bei der Redaktion eingelaufen am 15. I. 1909.

Die hohen Ansprüche, welche heutzutage an die Gerbstoffextrakte gestellt werden, bedingen eine peinlich genaue Fabrikationskontrolle. Eine Hauptrolle spielt dabei die Farbe des Extraktes.

Es ist überaus schwierig an der üblichen Kontrollmethode im Laboratorium sich ein richtiges Bild zu machen von dem Dekolorationsgrad und von der Farbe überhaupt, welche ein Extrakt dem fertigen Leder in der Gerberei erteilen wird.

Dass der Dekolorationsgrad nicht allein entscheidend ist für den Grad der Helligkeit des fertigen Leders, weiss jeder Gerber, denn die Ursachen für die Entstehung dunklen Leders sind unzählige. Das Ausgangsmaterial, die Haut, spielt dabei eine grosse Rolle.

Weil der Lederfabrikant in seinem Betrieb mit so zahlreichen Schwierigkeiten und den darauffolgenden Ungleichmässigkeiten seiner Fabrikationsware zu kämpfen hat, so verlangt er mit Recht von seinem Extraktfabrikanten, dass derselbe ihm regelmässig liefere; d. h. der Gerber muss die Gewissheit haben, dass die von ihm einmal gewählte Extrakttype inne gehalten werde, und zwar ist diese Bedingung für die Gerbereipraxis eben so wichtig, wenn nicht wichtiger, als der Gerbstoffgehalt. Die chemische Analyse gestattet den „inneren Wert“ um dies so auszudrücken, eines Extraktes festzustellen, sie ist daher ein wertvolles Hilfsmittel der Fabrikationskontrolle.

Zur Bestimmung der Farbe, welche ein Extrakt der Hautblösse erteilt, also sozusagen um den äusseren Wert eines Extraktes festzustellen, besitzen wir keine einheitliche und zuverlässige Methode, die empfindlich genug wäre, um kleine Farbunterschiede in der Fabrikation des Extraktes anzeigen zu können.

Wohl ist der Tintometer ein Hilfsmittel, um die Farbenzusammensetzung und die Farbintensität eines Extraktes festzustellen, aber auch beim Tintometer sind die Fehlerquellen sehr zahlreich, daher ist die Empfindlichkeit der tintometrischen Methode eine beschränkte und für den vorliegenden Fall ungenügende, da es darauf ankommt, Differenzen in der Farbintensität festzustellen.

Den Gerber interessiert es nur deshalb, zu wissen wie viel gelb und wie viel rot sein Extrakt im Tintometer aufweist, weil er daraus auf die Lederfarbe Schlüsse zieht; einen absolut richtigen Begriff von der Lederfarbe be-



kommt er dabei noch weniger, als der Färber, welcher es versuchen wollte, den Wert seiner Farbstoffe im Tintometer, anstatt durch ausfärben auf der Faser zu bestimmen.

Durch geeignete Gerbung und Wahl von geeigneter Hautsubstanz lässt sich auch im Laboratorium annähernd diejenige Farbe erzeugen, welche im Betrieb erhalten wird; jedoch ist es auch hier nicht immer möglich, auf Leder kleine Farbunterschiede bei Extraktpartieen verschiedenen Fabrikationsdatums festzustellen.

Weder Tintometer noch die üblichen Versuche auf Blößen oder Spaltstücken geben zuverlässigen Aufschluss über kleine Farbunterschiede, welche in der Gerberei, also im Grossbetrieb, sich dagegen geltend machen.

Bei Vergleichsgerbungen ist diese Unempfindlichkeit und Unzuverlässigkeit durch die Natur der Haut bedingt. Es genügt, sich zu vergegenwärtigen, dass man an einer gegerbten Haut die verschiedensten Farbunterschiede unterscheiden kann, je nachdem man Hals, Rücken oder Flanken betrachtet. Nicht nur die Dicke der Haut an den verschiedenen Stellen spielt dabei eine Rolle, sondern auch die verschiedene Struktur, daher ist auch die gespaltene Schaf- oder Kalbsblösse (sogenannte Skiver) für diesen Zweck unzuverlässig. Alter, Geschlecht, Provenienz und Vorbehandlung der Haut, üben ferner einen Einfluss auf die Lederfarbe aus. Eine weitere Schwierigkeit liegt in dem Feuchtigkeitsgrad der Blösse. Zuverlässige Wägungen wie sie die Laboratoriumsarbeit verlangt, sind nicht denkbar.

Wenn es für die Herstellung von Hautpulver für die Analyse noch denkbar ist, dass ein ziemlich gleichmässiges Produkt hergestellt werden kann, so ist dies hingegen ganz ausgeschlossen bei der Hautblösse, die für vergleichende Gerbversuche dienen soll.

Nach zahlreichen Versuchen in den verschiedensten Richtungen haben wir in unseren Laboratorien neben den üblichen Kontrollmethoden eine neue Methode eingeführt, welche uns seit über einem Jahr zuverlässige Resultate gibt.

Die Methode beruht auf folgendem Prinzip:

Behandelt man Baumwollstoff mit Hautsubstanz, so kann man sich gewissermassen eine künstliche Haut herstellen, welche für den hier in Frage kommenden Zweck zuverlässigere und bessere Dienste leistet, als die natürliche Haut.

Durch richtige Wahl des Ausgangsmaterials kann man sich den animalisierten Stoff wie wir ihn nennen wollen, auf wirkliche Hautblösse einstellen und erhält dann ein Präparat, welches beim Gerben annähernd dieselbe Nuance auf der Pflanzenfaser erzeugt, wie auf der tierischen Haut; dabei aber von grösserer Regelmässigkeit und von grösserer Empfindlichkeit für kleine Farbunterschiede ist. Abgesehen von der Bequemlichkeit in jeder Beziehung, ist die Herstellung des animalisierten Baumwollstoffes einfach und billig.

Der imprägnirte gebleichte Baumwollstoff wird in Stücke von konstantem Gewicht geschnitten und kann so aufbewahrt werden.

Zur Gerbung braucht man den Stoff bloss in Wasser einzuweichen, um ihn dann in die mit Extraktbrühe versehenen, rotierenden Glasgefässe zu bringen. Die Gerbung der animalisierten Baumwolle geht in derselben Weise

vor sich wie die der tierischen Haut; dabei ist schon nach wenigen Stunden so viel Gerbstoff in und auf der Faser fixiert, dass die definitive Farbe bereits ersichtlich ist.

Dass der sich abspielende Vorgang einer Gerbung und nicht bloss einer Färbung nahe kommt, geht aus folgenden Erscheinungen hervor:

- a) Ein nicht animalisierter Baumwollstoff fixiert beinahe keinen Gerbstoff.
- b) Ein nach beschriebenem Verfahren behandelter Baumwollstoff verliert selbst nach zwölfstündigem Bewegen im Waschgefässe mit reichlich Wasser den Gerbstoff und die Hautsubstanz nicht vollständig.
- c) Da die animalisierte Baumwolle sich ähnlich verhält wie wirkliche Haut, so ist auch die Affinität für die Farbstoffe in den Gerbstoffen ähnlich derjenigen der Haut, es kann daher die animalisierte Baumwolle die Haut für gewisse Zwecke mit Vorteil ersetzen.

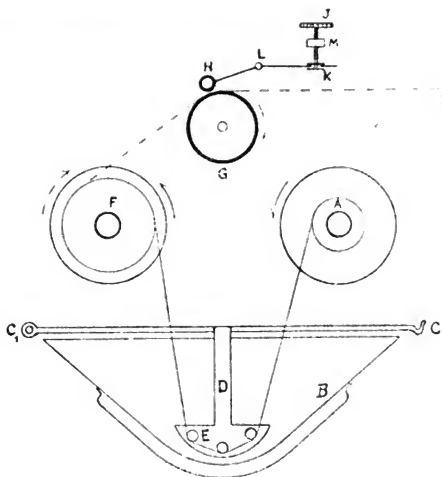
Da der betreffende Stoff sich gerade so gut herstellen lässt wie eine bestimmte Papiersorte, so liesse sich eine einheitliche Methode für die Farbstoffprüfung der Gerbstoffe und Gerbstoffextrakte festlegen.

Da man es beim animalisierten Baumwollstoff mit einem im Vergleich zur Haut absolut homogenen Gebilde zu tun hat, so darf man annehmen, dass auch noch andere charakteristische Eigenschaften der einzelnen Gerbstoffe und speziell der Extrakte mit animalisierter Baumwolle erkannt werden können: Es liegt z. B. kein Grund vor, warum mit diesem Baumwollstoff nicht auch die Charge d. h. auch die gewichtgebenden Eigenschaften der Extrakte erkannt werden können. Selbstverständlich kann eine solche Bestimmung nur relative Zahlen ergeben, die man ebensowenig auf Schafleder übertragen kann, als die Gewichtsprozentzahlen für diese Fellsorten sich z. B. auf Ochsenhaut anwenden lassen. Dasselbe gilt von den Festigkeitsproben auf den mit verschiedenen Gerbstoffextrakten gegerbten Baumwollstoffen.

Zum Schluss sei noch erwähnt, dass man durch geeignete Behandlung dieser Stoffe mit Formaldehyd und bei Verwendung von Gerbstoffen der Catecholserie, dieselben in der Art auf der Faser fixieren kann, dass die Wasserlöslichkeit gehoben wird. Wird der Stoff vor der Behandlung mit Gelatine durch eine einprozentige Formaldehydlösung gezogen, so lässt sich der nachher getrocknete animalisierte Baumwollstoff sehr schwer durchnetzen. Diese und ähnliche Eigenschaften machen das in beschriebener Weise behandelte Gewebe eventuell für Futterleder von Schuhen und Taschen verwendbar; ebenso für Buchbinderleder, wobei die Möglichkeit des Färbens in der Hitze noch in Betracht kommt.

#### HERSTELLUNG DER ANIMALISIERTEN BAUMWOLLE.

Am geeignetsten erwies sich ein Baumwollstoff sogen. Bachel, welcher auf der einen Seite verfilzt, auf der anderen Seite (Narbenseite), ein feines Gewebe aufweist. Die Dicke des Stoffes beträgt ein Millimeter. Dieser Stoff wird in 11 Zentimeter breite, 20 Meter lange Streifen geteilt, auf eine Spule gerollt und durch siedendes Wasser gezogen, um den Stoff vollständig und gleichmässig einzuweichen; hierauf abgepresst (zwischen Walzen) und wieder auf eine Spule A (siehe folgende Zeichnung) gerollt.



Diese Spule ist in einem Gestell eingesetzt, welches unten ein doppelwandiges verzinnnes Gefäss B trägt. An 2 parallelen Stäben C, die an den Innenwänden des Gefässes anliegen, sind 2 Arme D befestigt. Diese Arme tragen unten 3 Glasstäbe E.

Der Bequemlichkeit wegen, kann dieses Stück C D herausgehoben werden. Der Stoff wird unter den drei Glasstäben hindurchgezogen und an der Spule F aufgerollt. Man giesst in das Gefäss eine viertelprozentige Formaldehydlösung und zieht den Stoff durch, indem man ihn von A über E auf F wickelt. Hierauf wird die Formaldehydlösung weggegossen und durch eine sechsprozentige Gelatinelösung ersetzt. Diese Gelatinelösung wird hergestellt indem man 60 Gramm farblose reinste Hautgelatine (Marke J. & K.) in einem Liter destilliertem, heissem Wasser löst.

Die Stoffrolle wird nun viermal hintereinander durch die Gelatinelösung gehaspelt, dieselbe wird durch das doppelwandige, heizbare Gefäss auf 60—65° C. gehalten. Der schliesslich auf Spule F wieder aufgerollte Stoff wird über die drehbare Kupferwalze G gezogen. Eine kleinere Kupferwalze H ist derart an einem Hebelarme HL des Hebels HLK befestigt, welcher um L drehbar ist, so dass die Kupferwalze vermittelst des Schraubenpaares J fest an die Walze G gepresst werden kann. M ist mit dem Gestell des Apparates fest verbunden. Zwischen den Walzen G und H wird beiderseitig ein kleines Stück Kupferblech eingelegt, welches, wie der Stoff, genau ein Millimeter dick ist. Der Ueberschuss der Gelatinelösung wird dadurch abgestrichen.

Der Stoff wird nun mehrere Meter weit langsam horizontal gezogen, wobei er sich genügend abkühlt um aufgerollt zu werden.

In einem staubfreien Raum werden die Rollen sogleich horizontal über Bücke aufgehängt und getrocknet.

Der in dieser Weise appretierte Stoff ist ziemlich steif und vollkommen weiss, und kann in Rollen beliebig lange aufbewahrt werden.

#### GERBEMETHODE.

Die Stoffbänder werden in zweieinhalb Gramm schwere Stücke geschnitten und durch Einlegen in Wasser von Zimmertemperatur eingeweicht. Für einen Gerbversuch werden zwei solche Stücke verwendet (5 gr.). Die Gerbstofflösung wird in folgender Weise bereitet: 30 ccm Wasser und 10 ccm Gerbstoffextrakt à 25° Bé, liefert eine Brühe von 6° Bé.

Die nicht abgepressten, nassen Stoffabschnitte werden ganz leicht gerollt und in die Brühe eingelegt. Nach einigen Minuten ruhigen Stehens, haben die Röllchen so viel Stand, dass sie sich nicht mehr vollständig aufrollen, dadurch wird ein ankleben an die Glaswände vermieden. Die gläsernen Gerbzylinder werden alsdann in den rotierenden Rahmen gespannt, mit 25 Umdrehungen per Minute und zwölf Stunden darin belassen. Nach dieser Zeit (meistens auch schon vorher) sind die Stoffe vollständig gegerbt. Nach dieser Behandlung kommen sie 10 Minuten in laufendes Wasser, um abgespült zu werden, jedoch ohne jegliche mechanische Behandlung zu erleiden. Hierauf werden die Stoffe leicht abgepresst, wobei das Wasser klar abläuft. Das Trocknen geschieht nun in derselben Weise wie beim Leder, d. h. bei Zimmertemperatur; eventuell bei 30° C. Um die Muster noch glätter zu bekommen, kann man sie unter eine Presse legen. — Durch Bügeln, selbst bei gelinder Wärme, wird die Farbe etwas verändert.

LABORATORIUM DER FIRMA LEPETIT DOLLFUS & GANSSER, GARESSIO, Jan. 1909.

<b>Extracts from</b>	<b>Auszüge aus anderen</b>	<b>Extraits</b>
<b>other Journals:</b>	<b>Zeitschriften:</b>	<b>d'autres journaux:</b>

#### *Mangrove-Extraktfabriken in Borneo und Sumatra.*

(Der Ledermarkt. No. 98. XXX. Jahrg. [1908].)

In einem Artikel der Zeitung „Onze West“ findet sich, wie das kaiserliche Konsulat in Paramaribo berichtet, über Mangroverinde und -Extrakt und deren Zukunft als Gerbstoff unter anderem folgende Mitteilung:

Die zur Familie der Rizaphoraceen oder Luftpurzelbäume gehörige Mangrove wächst auf den sumpfigen Ufern der verschiedenen Inseln und Flüsse des Ost- und Westindischen Archipels im Ueberfluss. Den Gerbstoff enthält die Rinde des Baumes, während die Wurzel wenig oder gar nicht Gerbstoff besitzt. Eine Analyse einer Musterrinde aus Borneo hatte folgendes Resultat: Gerbstoff 25,6 %, auflösbare andere Stoffe 8,5 %, unauflösbare Stoffe 52,2 %, Wasser 13,7 %, Farbe von 1/2 % gemessen mit Lovibond-Tintometer: Rot 12,1, Gelb 29,0.

Die Rinde enthält also genügend Gerbstoff, um mit gutem Erfolg ausgeführt zu werden.

Auf dem holländischen Teil von Borneo sind jetzt zwei englische Gesellschaften beschäftigt mit der Bereitung von einem festen Extrakt aus der Rinde, nämlich die „Tannadine“ mit einem monatlichen Produktionsvermögen von 250 Tons Extrakt und die im Jahre 1907 errichtete Simpang Company zu Simpang mit einer Produktion von 50 Tons pro Monat. Ein deutsches Unternehmen der Art befindet sich auf Sumatra in Indragiri. In englisch Borneo bestehen noch drei andere Gesellschaften, die sich mit der Mangroveextrakt-Fabrikation beschäftigen. Der Handelswert des Extraktes kann auf 12 Lstr. die Tonne berechnet werden, sodass die Produktion der zwei Gesellschaften auf holländisch Borneo von 300 Tonnen monatlich einen Wert von rund 500000 Gulden pro Jahr besitzt.

Der feste Extrakt kommt in Ballen oder Dosen von 50 Ko. in den Handel. Jede Fabrik gibt ihrem Extrakt einen Namen, z. B. Tannadine, Tannoid, Saraktan. Je nach dem Wert der Rinde gebraucht man 4—5 Tonnen Rinde zu einer Tonne Extrakt.

Der feste Extrakt wird hauptsächlich nach England verschifft. In der Lohgerberei wird er viel gebraucht und wegen seines niederen Preises ist er ein hervorragend geschicktes Material zum Gerben von den billigen Sorten von Sohlledern.

Unter dem Namen „Khaki-Cutch“ wird er in den Vereinigten Staaten von Nordamerika eingeführt. Wegen des hohen Zolles (44 F. pro Tonne) ist die Einfuhr sehr gering.

R. L.

### ***Gambieranbau und -markt in den Straits Settlements.***

(Der Ledermarkt. No. 98. XXX. Jahrg. [1908].)

Gambier wurde, nach einem Bericht des kaiserlichen Generalkonsulats in Singapore, lange Jahre nur durch Chinesen angebaut. Doch sind durch die von ihnen bei der Herstellung des Produktes begangenen Fälschungen manche Konsumenten dem Produkt entfremdet worden. Seit zwei Jahren betreiben an der Ostküste von Sumatra zwei europäische Gesellschaften Gambierpflanzungen in grösserem Massstabe. Der dort maschinell hergestellte Gambier ist ein chemisch reines Produkt, das unter Aufsicht von Europäern zubereitet wird. Die grossen Vorteile sind gleichmässige Qualität, chemische Reinheit und gleicher Wassergehalt. Der von den Chinesen auf den Markt gebrachte Gambier enthält einen bedeutenden Prozentsatz von Unreinigkeiten und zeigt einen sehr verschiedenen Wassergehalt. Der einzige Handelsplatz für Gambier sind die Straitshäfen. Zur Zeit (24. Sept. v. J.) sind die Preise für gewöhnlichen Blockgambier sehr schlecht. Sie bewegen sich zwischen 7 und 8 Dollar pro Pikul. Da auch die Preise für Pfeffer, der von den Chinesen meist gleichzeitig mit dem Gambier gebaut wird, sehr gefallen sind, so machen die Pflanze eine schwere Zeit durch. Viele Pflanze und Zwischenhändler sind dadurch in Zahlungsschwierigkeiten gekommen. Bei den jetzigen Preisen ist der Anbau für den Chinesen verlustbringend; nur kapitalkräftige Leute sind imstande, die Pflanzungen weiter zu führen. Die Produktion nimmt deshalb von Jahr zu Jahr ab. Dazu kommt, dass die Chinesen mit dem Gambierstrauch schon lange Jahre Raubbau getrieben haben, indem sie dem Boden keinen Dünger

zuführten. Der Strauch saugt den Boden nach sieben Jahren aus und erst nach einer Erholung von sieben Jahren kann wieder Gambier gebaut werden.

(Nach den amtlichen Statistiken ist die Einfuhr im Jahre 1907 auf 565 228.25 Pikuls im Werte von 4252 998 Dollar gegen 572 403 Pikuls im Werte von 4484 851 Dollar im Jahre 1906 gefallen und die Ausfuhr von 598 116 Pikuls im Werte von 4828 602 Dollar gegen 680 689 Pikuls im Werte von 5 720 652 Dollar.)

R. L.

### **Verwendung von Sulfitzelluloseablauge zum Gerben.**

(Zeitschrift für Chemie und Industrie der Kolloide. III. B., Heft 1.)

**D. R. P.** No. 195 643. Heinrich Philipp, Bürgel-Offenbach a. M. 17. 8. 1904 (22. 2. 1908). Wenn man Sulfitzelluloseablaugen mit Soda behandelt, so bildet die Ablauge ein gutes Gerbmittel, jedenfalls indem auch die Kalksalze der Gerbstoffsäuren unter Fällung von Kalziumkarbonat in Natronsalze übergeführt werden, so dass sofort kalkfreie gerbfähige Lösungen erhalten werden. Zur Klärung wird die erhaltene Lösung mit Alaun versetzt. Versuche mit so behandelter Lauge gerbten im grossen sehr rasch und kräftig. P. S.

### **Verfahren zur Fixierung des Gerbfettes in den Lederfasern.**

(Zeitschrift für Chemie und Industrie der Kolloide. III. Bd., Heft 2.)

**D. R. P.** No. 195 410. Jakob Lund, Sandvord (Norw.) 26. 8. 1906 (22. 2. 1908). Betr. Verfahren beabsichtigt Leder länger geschmeidig, weich und widerstandsfähig gegen Wasser zu machen, indem der dem Fettstoff beigemischte Stoff an die freie Gerbsäure, die nach dem Gerben noch im Leder vorhanden ist, gebunden wird, wobei sich der Fettstoff in dieser Verbindung auf den Fasern niederschlägt. Zu diesem Zwecke werden dem Gerbfett Leim- oder Eiweissstoffe zugefügt um einerseits mit diesem eine Emulsion zu bilden andererseits um sich mit der freien Gerbsäure, die noch im Leder nach dem Gerben zurückbleibt, zu verbinden. P. S.

### **Verfahren zur Herstellung einer in Kohlenwasserstoffen, fetten Öelen, Alkohol und dergl. löslichen Seife aus sulfuriertem Rizinusöl.**

(Zeitschrift für Chemie und Industrie der Kolloide. III. Bd., Heft 2.)

**D. R. P.** No. 197 400. Heinrich Meyer, Nannhof bei Leipzig 16. 9. 1905 (22. 4. 1908). Durch seine Unlöslichkeit in Kohlenwasserstoffen und leichte Bildung an Sulfosäuren zeichnet sich Rizinusöl gegenüber anderen Öelen aus. Vorliegendes Verfahren beruht hauptsächlich in der Ueberführung gewisser Alkalisalze mit bestimmtem Alkaligehalt, der Rizinusölschwefelsäure in die in Kohlenwasserstoffen u. s. w. lösliche Modifikation durch Erhitzen der betreff. Verbindung unter Wasserabdestillation auf 130° C. Die erhaltene sehr viskose neutrale Seife löst sich zunächst klar, dann milchig in Wasser, schäumt stark und ist leicht und klar in Benzol, Äther, Alkohol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Tetrachlorkohlenstoff, Chlorhydrinen, Mineralölen, fetten Öelen u. s. w. löslich. P. S.

**Verfahren zur Herstellung plastischer Massen aus tierischen Abfällen.** (Zeitschrift für Chemie und Industrie der Kolloide. III. Bd., Heft 2.)

**D. R. P.** No. 197 196. A. Gavan Inrig, Tottenham & Edward Mc. Krell, London. 19. 9. 1906 (8. 4. 1908). Tierische Abfälle (Leder, Haut, Hufe, Hornmassen, Knochen und dergl.) werden gut gewaschen und in einem Gemisch aus konzentrierter Aetzalkalilauge und Kalkmilch derart erwärmt, dass keine Bildung von Leim erfolgt. Man trennt das erhaltene Produkt von der Flüssigkeit wäscht es aus und vermengt es mit Bitumen, das wie folgt vorbereitet wurde. Bitumen, etwa 130—150° C. erhitzt, wird mit etwa 20% Petroldestillationsrückstand oder tierischem Fett, 15% Schwefel und 10% Leim oder leimgebender Substanz vermengt, das Gemisch etwa 2 Stunden unter Rühren auf etwa 150° C. gehalten und dieses vorbereitete Bitumen bei etw. 130° C. mit den vorbehandelten Abfällen längere Zeit durchgearbeitet. Man presst das Gemisch dann in Formen, zieht zu Platten aus, pulverisiert oder dergl. P. S.

**Verfahren zum Gerben mit Metallsalzen.**

(Zeitschrift für Chemie und Industrie der Kolloide. III. Bd., Heft 5.)

**D. R. P.** No. 199 569. Firma H. Boehringer Sohn, Nieder-Ingelheim a. Rh. 11. 12. 1906 (19. 6. 1908). Es wurde gefunden, dass kombinierte Beizen in der Mineralgerberei besonders festes Leder geben, welches hervorragend echte Ausfärbungen, besonders mit soliden Beizenfarbstoffen ermöglicht. Man bringt z. B. die zum Gerben fertigen Blößen in ein etwa 1° Bé. starkes Bad aus basischem Chromchlorid und steigert von Zeit zu Zeit den Gehalt an Chromchlorid um je 0,5° Bé. bis auf etwa 3° Bé. Nach völligem Durchgerben bringt man die Blößen in ein etwa 2°—4° Bé. starkes Bad aus Zinkoxydnatron, wäscht dann gut aus und verarbeitet wie üblich. Das Verfahren zum Gerben mit Metallsalzen ist dadurch gekennzeichnet den Patentansprüchen gemäss, dass die wie üblich vorbereiteten Felle und Häute mit der Lösung eines basischen Sesquioxysalzes imprägniert und dann mit der alkalischen Lösung eines Sesquioxides nachbehandelt werden, sowie dass an Stelle der alkalischen Lösung eines Sesquioxides zur Nachbehandlung die alkalische Lösung eines Metalloxydes der Formel  $MeO$  zur Anwendung gelangt. P. S.

**Chromgerbverfahren.**

(Zeitschrift für Chemie und Industrie der Kolloide. III. Bd., Heft 4.)

**D. R. P.** No. 201 206. Lederfabrik Hirschberg vorm. Heinrich Knoch & Co., A.-G. Hirschberg (Saale). 14. 9. 05. (31. 8. 08.) Verfahren zur Chromgerbung mit pyrophosphorsaurem Chromnatrium. Die Haut wird so zerlegt, dass zwar Gerbung stattfindet, die Bildung von Säuren oder Alkalien aber nicht erfolgt. Man mischt die Lösung von 10 kg Chromalaun in 20 Liter Wasser mit einer Lösung von 13,4 kg. pyrophosphorsaurem Natron in 14,5 Liter Wasser und verwendet das Gemisch zum Gerben. Chromalaun kann auch durch andere anorg. oder organ. Chromsalze ersetzt werden. Alkalikarbonat oder Aetzkali können zur Erhöhung der Schwellkraft der Chrombrühe zugesetzt werden. P. S.

No. 345.

# Collegium.

6. II. 1909.

I. A. L. T. C. — I. V. L. I. C. — A. I. C. I. C.

Am 26. Dezember 1908 verstarb in Concepcion (Chile) nach kurzer schwerer Krankheit unser Mitglied

**Dr. phil. Paul von Schroeder,**  
Chemiker und Betriebsleiter

der Compania Chilena de Estraccion de Tanino in Valdivia. Die Beisetzung ist am 28. Dezember 1908 in Concepcion erfolgt. Paul von Schroeder war vor seiner Uebersiedelung nach Chile ein eifriger Mitarbeiter des Collegium. Wir werden ihm ein ehrenvolles Gedenken bewahren. (Died: Dr. phil. Paul von Schroeder. — Décédé: Mr. le Dr. Paul von Schroeder.)

## Ueber Reissfestigkeitsbestimmungen bei Riemenleder.

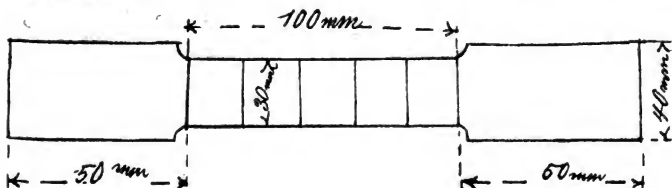
*The determination of the breaking strain of Belting leather. —  
Sur la détermination de la force de résistance à la traction du  
cuir à courroies.*

Von Prof. Dr. JOHANNES PAESSLER.

Mitteilungen aus der Deutschen Versuchsanstalt für Lederindustrie  
zu Freiberg i. Sa.

Bei der Redaktion eingelaufen am 21. I. 1909.

Es ist üblich, dass manche Behörden bei Abnahme von Riemenleder bestimmte Anforderungen hinsichtlich der Zerreißfestigkeit stellen und dass hierbei meist eine Mindest-Zerreißfestigkeit von 3 kg für 1 qmm Querschnitt verlangt wird. Gewöhnlich wird gleichzeitig die Dehnung des Leders, die es während des Versuchs bis zum Eintritt des Reißens erlitten hat, angegeben, und zwar in Prozenten der Länge des Lederstreifens. Die Versuchsanstalt hat häufig Gelegenheit, derartige Reissfestigkeitsbestimmungen im Auftrage der verschiedenen Antragsteller auszuführen; sie bedient sich hierzu des Reissfestigkeitsprüfers der Firma Fecken-Kirfel in Aachen. Für den Versuch wird ein Stück Leder verwendet, das folgende Gestalt und folgende Größenverhältnisse hat:





Der schmalere Teil des Streifens, dessen Breite genau 30 mm beträgt, wird in je 5 Teile von je 20 mm Länge eingeteilt. Die mittlere Stärke dieser 5 Teile wird durch mehrere Einzelmessungen mit Hilfe eines Dickenmessers ermittelt, der Ablesungen bis auf 0,1 mm gestattet. Die breiteren Enden des Versuchstreifens werden in die Klemmbacken des Prüfers fest eingespannt; alsdann wird das Leder durch gleichmässiges langsames Drehen des Rades belastet (auf eine ausführliche Besprechung des Festigkeitsprüfers soll hier verzichtet werden, da die Einrichtungen dieses Apparates als bekannt vorausgesetzt werden können); dies wird so lange fortgesetzt, bis das Leder zerreist. Die Gesamtbelastung und die Dehnung des Leders werden an den Skalen des Prüfers abgelesen. Der Querschnitt des Leders an der Reissstelle ergibt sich aus der Breite und Stärke an dieser Stelle; die Zerreiissfestigkeit für 1 qmm Querschnitt lässt sich dann leicht berechnen. Es gibt ausser dem genannten Apparat noch andere, die genauer arbeiten und die infolge des hydraulischen Antriebes eine sehr gleichmässige Steigerung der Belastung gestatten und die Belastungs- und Dehnungsverhältnisse während des ganzen Versuchs in einem Diagramm aufzeichnen. Haben diese Apparate auch grosse Vorzüge, so genügt doch für die üblichen Bestimmungen der Apparat von Fecken-Kirfel.

Ich gestehe ganz offen, dass ich auf Grund meiner Erfahrungen den Reissfestigkeitsbestimmungen von Riemenleder in der Weise, wie sie in der Regel veranlasst werden, nur einen sehr geringen Wert beimesse. In den meisten Fällen wählt man das für den Reissversuch dienende Lederstück ganz planlos aus. Man geht hierbei von der falschen Voraussetzung aus, dass ein Croupon in allen seinen Teilen die gleiche Reissfestigkeit hat; man geht sogar noch weiter, indem man annimmt, dass alle Croupons, die aus der gleichen Gerberei stammen und hinsichtlich der Vorarbeiten, Gerbung und Fettung, vollständig gleich behandelt sind, auch in allen ihren Teilen die gleiche Reissfestigkeit haben müssen. Man nimmt hierbei an, dass die Reissfestigkeit ausschliesslich von den Arbeiten in der Gerberei beeinflusst wird und dass es infolgedessen genügt, zur Ermittlung der Reissfestigkeit aus einer Partie von Croupons einen beliebigen und aus diesem wieder ein beliebiges Stück auszuwählen. Eine derartige Annahme ist ein grosser Irrtum, worüber man sich übrigens schon klar sein sollte, ohne dass dies erst durch besondere Untersuchungen dargelegt zu werden brauchte. Es ist wohl nicht zu bezweifeln, dass zunächst die individuelle Beschaffenheit der einzelnen Häute einen grossen Einfluss auf die Reissfestigkeit haben, und zwar namentlich das Alter, die Rasse, das Geschlecht, der Ernährungszustand, die Art der Fütterung der Tiere, von denen die Häute herrühren, u. a. m.; die Häute ein und derselben Partie sind aber nach diesen Richtungen hin sehr verschieden. Derjenige, der das Hautgefüge an verschiedenen Stellen desselben Croupens genauer betrachtet hat, wird hierbei ohne weiteres zu dem Schlusse kommen, dass auch die verschiedenen Teile desselben Croupens nicht die gleiche Reissfestigkeit haben können. Schon von diesen Erwägungen ausgehend, müssen die in den meisten Fällen geübte Auswahl der Lederstücke (meist ist es überhaupt nur ein einziges Stück) für die Reissfestigkeitsversuche und die hierbei erhaltenen Ergebnisse als durchaus fehlerhaft und irreführend bezeichnet werden.

Grundlegende und planmässig angelegte Untersuchungen nach dieser Richtung hin sind meines Wissens nur wenig ausgeführt worden. Eine wert-

volle Arbeit rührt von Bach her und ist in der „Zeitschrift des Vereins Deutscher Ingenieure“ (Jahrg. 1884, Seite 744) veröffentlicht worden. Bach verwendete für seine Versuche die Hälfte einer deutschen Ochsenhaut, die in zweijähriger Eichenlohrubengerbung gegerbt und dann gefettet war, und zerlegte diese in 58 Streifen, bei denen er die Reissfestigkeit und die Dehnung bestimmte. Er kam hierbei für diese eine Haut hinsichtlich der Reissfestigkeit zu folgenden Ergebnissen: Die Reissfestigkeit ist für die zwischen Rücken und Bauch gelegenen Streifen durchschnittlich kleiner als für die aussen entnommenen, also für die nach dem Rücken und Bauch gelegenen; dies trifft umsomehr zu, je näher das Stück dem Hinterteile des Tieres liegt. Die Festigkeit nimmt durchschnittlich nach dem Kopfe des Tieres hin zu. Weitere wertvolle Untersuchungen über die Reissfestigkeit rühren von Rudeloff<sup>1)</sup> her; diese erstrecken sich in erster Linie auf den Einfluss wechselnden Feuchtigkeitsgehaltes auf die Festigkeit von Chromleder und von lohgerem Riemenleder. Rudeloff hat hierbei festgestellt, dass mit der Zunahme des Feuchtigkeitsgehaltes die Reissfestigkeit zunimmt, was bei lohgerem Leder wegen des an sich niedrigen Feuchtigkeitsgehaltes nicht so deutlich hervortritt wie bei Chromleder. Rudeloff empfiehlt deswegen, die Proben für die Festigkeitsbestimmungen vor der Prüfung möglichst erst 8 Tage in einem Raum mit einem bestimmten Feuchtigkeitsgehalte zu lagern, damit die Ergebnisse der Bestimmungen besser vergleichbar sind, und möglichst auch nach dem Reissversuch den Feuchtigkeitsgehalt des Leders zu bestimmen und mit dem Ergebnis des Reissversuches anzugeben.

Weil bei Abnahme von Riemenleder durch Behörden wegen der Ergebnisse bei den Reissfestigkeitsbestimmungen häufig Misshelligkeiten zwischen Hersteller und Abnehmer entstehen, hat der „Verein der Leder-Treibriemen-Fabrikanten Rheinlands und Westfalens“ angeregt, eingehende Versuche über die Festigkeitsverhältnisse von Riemenleder an verschiedenen Stellen desselben Croupons und an verschiedenen Croupons verschiedener Gerbung und Fettung, ferner im nicht gestreckten und im gestreckten Zustand auszuführen. Die Versuchsanstalt hat dieser Anregung gern Folge gegeben, zumal sie schon selbst die Absicht hatte, derartige Untersuchungen vorzunehmen, und weil der genannte Verein ausserdem in Aussicht gestellt hatte, für die Beschaffung des für diese Untersuchungen erforderlichen Riemenleders zu sorgen, sowie für einen Teil der Kosten aufzukommen. Nachdem die Versuchsanstalt sich zur Vornahme der Untersuchungen bereit erklärt hatte, hat der genannte Verein das erforderliche Ledermaterial in dankenswerter Weise zur Verfügung gestellt. Die Analysen und Reissversuche sind in der Versuchsanstalt von den Herren Dr. Sluyter und Dr.-Ing. Arnoldi ausgeführt worden.

Das untersuchte Leder erstreckte sich auf verschiedene Gerbungen, auf verschiedene Fettungen und auf Croupons im nicht gestreckten und im gestreckten Zustand. Von Gerbungen waren vertreten die Grubengerbung, die gemischte Gerbung und die Fassgerbung. Zur „Grubengerbung“ wurden alle diejenigen Leder gerechnet, die in einem kurzen Farbengang angerbt und

<sup>1)</sup> Mitteilungen aus dem Königlichen Materialprüfungsamt zu Gross-Lichterfelde, 1904, Heft 1–2.

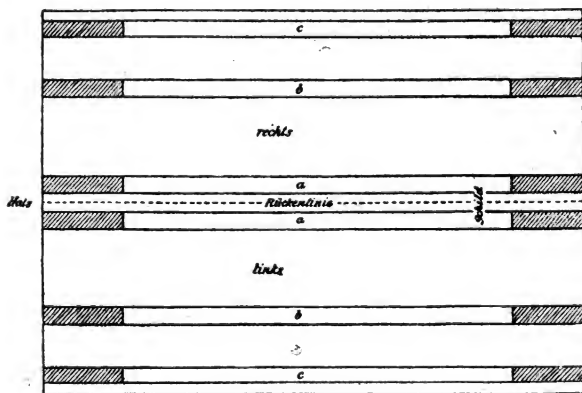
in den sich anschliessenden Sätzen im wesentlichen mit Eichenlohe ausgegerbt wurden. Unter die „gemischte Gerbung“ fallen alle diejenigen Leder, die in dem Farbengang bereits eine sehr gute Angerbung erfahren haben und in den sich ausschliessenden Sätzen noch vollständig gar gegerbt wurden. Bei diesen Ledern ist zwar auch Eichenlohe verwendet worden, doch treten die anderen besonders die gerbstoffreicheren Materialien in stärkerem Masse hervor. Diese Art von Gerbung steht zwischen der eigentlichen Grubengerbung und der reinen Brühengerbung und es kommen bei den in dieser Weise bezeichneten Ledern eine ganze Reihe verschiedener Zwischenstufen in Betracht. Wünschenswert wäre es natürlich gewesen, wenn die Hersteller der untersuchten Leder genauere Angaben über die Gerbung, namentlich aber über die Art und Menge der verwendeten Gerbmaterien gemacht hätten, doch ist es sehr schwierig, derartige Angaben zu erhalten, auch wenn bei der Veröffentlichung, wie es eigentlich selbstverständlich ist, der Name des Herstellers nicht genannt wird. Die unter Fassgerbung bezeichneten Leder sind wie diejenigen der gemischten Gerbung in einem Farbengang sehr gut angegerbt und darauf im Walkfass mit starken Gerbextrakten in kurzer Zeit ausgegerbt worden. Ein Teil der geprüften Leder ist eingebrannt, also im Allgemeinen stärker gefettet, während der andere Teil kalt mit der Hand geschmiert ist, wobei die Fetzung gewöhnlich eine geringere ist. Die meisten Hersteller sandten von ihrem Erzeugnis Leder aus einem Croupon ein, der nicht gestreckt ist, und aus einem solchen der gleichen Gerbung und Fetzung, der aber nass gestreckt ist. Es kamen im Ganzen 38 verschiedene Riemenleder zur Untersuchung, ausserdem noch drei Leder von Bullenhäuten, die jedoch vorläufig ausser Betracht bleiben sollen. Diese 38 Leder verteilen sich auf die einzelnen Gerbungen, Fetzungen und Zurichtungen in folgender Weise:

- 19 Leder in Grubengerbung, hiervon
  - 9 eingebrannt, hiervon 4 nicht gestreckt
    - 3 nass gestreckt
    - 2 ohne nähere Angabe
  - 10 kalt geschmiert, hiervon
    - 5 nicht gestreckt
    - 5 nass gestreckt
- 13 in gemischter Gerbung, hiervon
  - 8 eingebrannt, hiervon 4 nicht gestreckt
    - 3 nass gestreckt
    - 1 ohne nähere Angabe
  - 5 kalt geschmiert, hiervon
    - 2 nicht gestreckt
    - 3 nass gestreckt
- 6 in Fassgerbung, hiervon
  - 4 eingebrannt, hiervon
    - 2 nicht gestreckt
    - 2 nass gestreckt
  - 2 kalt geschmiert, hiervon
    - 1 nicht gestreckt
    - 1 nass gestreckt.

Es befinden sich also unter den 38 Ledern 21 eingebrannte und 17 kaltgeschmiedete, bezw. 18 nicht gestreckte und 17 nass gestreckte und 3, bei denen hierüber keine Angaben gemacht worden sind.

Die Hersteller der verschiedenen Leder haben von ihren Erzeugnissen nicht die ganzen Croupous, sondern von jedem Croupon sechs Bahnen in der ganzen Länge des Croupous und von etwa 5 cm Breite eingesandt. Von diesen Bahnen stammen drei von der linken und drei von der rechten Hälfte des Croupous, und zwar aus den beiden Hälften je eine Bahn in 50 mm Entfernung von der Rückenlinie (die Bahn a), je eine Bahn in 330 (die Bahn b) und je eine Bahn in 500 oder bei sehr breiten Croupous in 550 mm Entfernung von der Rückenlinie (die Bahn c). Zu den Reissversuchen wurden von den sechs Bahnen jedes Croupous die Endstücke verwendet, sodass also zu diesen Versuchen ein nach dem Halse gelegenes Stück, kurz Halsstück genannt, und ein aus dem hinteren Teile des Schildes entnommenes Stück, kurz Schildstück genannt, verwendet wurde. Es wurden demnach aus jedem Croupon zwölf Lederstücke zu den Reissversuchen herangezogen. Bei Ausführung dieser Versuche wurde ermittelt: die Zerreißfestigkeit für 1 qmm Querschnitt, ausgedrückt in kg und die Dehnung des Leders im Augenblick des Reißens, ausgedrückt in Prozent der Länge des der Belastung ausgesetzten Versuchstreifens.

Die folgende Skizze gibt ein Bild über die Lage der zu den zwölf Versuchen vorhandenen Lederstreifen innerhalb des Croupous.

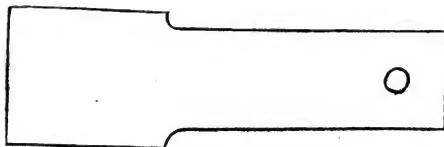


Hinsichtlich der Dehnungsprozente möchte ich zunächst bemerken, dass diese bei Gegenüberstellung der Ergebnisse verschiedener Leder nicht ohne weiteres mit einander verglichen werden dürfen, und dass aus einer höheren prozentischen Dehnung nicht unter allen Umständen auf eine grössere Dehnbarkeit des Leders geschlossen werden darf. Hat ein Leder eine höhere Zer-

reissfestigkeit als ein anderes, so wird im Allgemeinen auch die Gesamtdehnung eine grössere sein als bei einem solchen, mit geringerer Zerreissfestigkeit. Um die Leder hinsichtlich ihrer Dehnbarkeit mit einander vergleichen zu können, werden bei allen Zusammenstellungen, die in der vorliegenden Arbeit später gemacht werden, auch die Dehnungen bei 1 kg Belastung auf 1 qmm Querschnitt, die aus der Zerreissfestigkeit und Gesamt-Dehnung durch einfache Rechnung sich ergeben, angeführt. Es ist hierbei vorausgesetzt worden, dass die Dehnung proportional der Zunahme der Belastung wächst. In der Versuchsanstalt ist bei einer Reihe von Ledern festgestellt worden, dass diese Voraussetzung, wenn auch nicht in allen, so doch in den meisten Fällen zutrifft und dass die Abweichungen unwesentlich sind.

Es wurden ferner in den untersuchten Ledern Wasser- und Fettbestimmungen ausgeführt, doch nicht in jedem der zwölf Streifen des Croupous, sondern nur in den gleich gelegenen Bahnen jedes Croupous, also in den Bahnen a, b und c, sodass darauf, ob die Bahnen auf der linken oder rechten Seite des Croupous gelegen sind, keine Rücksicht genommen wurde. Bei jedem Croupon sind demnach drei Wasserbestimmungen und die zugehörigen Fettbestimmungen ausgeführt worden.

Mit den Reissversuchen der üblichen Art wurden auf Veranlassung des „Vereins der Leder-Treibriemen-Fabrikanten Rheinlands und Westfalens“ noch andere Reissversuche verbunden und zwar diejenigen zur Bestimmung der Ausreissfestigkeit. Es ist von verschiedenen Seiten die Beobachtung gemacht worden, dass mitunter zwei Leder, die bei der üblichen Bestimmung der Reissfestigkeit ein günstiges Ergebnis liefern, sich ungleich verhalten, wenn man sie anschneidet oder anreisst und dann versucht, sie weiter einzureissen; während das eine Leder an dem Weiterreissen grossen Widerstand entgegensetzt, lässt sich das andere mühelos zerreißen. Um für dieses verschiedene Verhalten einen zahlenmässigen Ausdruck zu erhalten, ist vorgeschlagen worden, die Ausreissfestigkeit zu ermitteln. Für die Ausführung dieser Bestimmungen wird von dem zu untersuchenden Leder ein Streifen von folgender Gestalt verwendet:



Der linke Teil wird in der üblichen Weise in dem Lederprüfungsapparat befestigt. In den anderen Klemmbacken des Apparates wird eine eiserne Platte mit einem Dorn eingespannt, der vollständig rund sein muss und genau den gleichen Durchmesser wie das im Versuchstreifen befindliche Loch hat. Der Dorn wird durch das Loch gesteckt und dann werden geeignete Vorkehrungen getroffen, um beim Reissversuch das Herausgleiten des Dorns zu verhüten. Hierauf wird der Reissversuch in gleicher Weise wie sonst vorgenommen und

die Festigkeit gegenüber Ausreissen, die wir kurz „Ausreissfestigkeit“ nennen wollen, für 1 qmm Querschnitt berechnet.

Bei den in der Versuchsanstalt ausgeführten Ausreissversuchen hat der Dorn einen Durchmesser von 6 mm. Die Grösse des Durchmessers beeinflusst das Ergebnis nicht, nur ist erforderlich, dass er nicht unter 5 mm heruntersinkt, weil sonst der Dorn schneidend wirken würde, was natürlich verhütet werden muss.

Zu den Bestimmungen der Ausreissfestigkeit wurden aus jedem Croupon, wie bei den Bestimmungen der Zerreibfestigkeit, ebenfalls 12 Stücke verwendet, und zwar wurden diese aus den eingesandten Bahnen so ausgewählt, dass sie sich unmittelbar neben denjenigen Stücken für die Bestimmungen der Zerreibfestigkeit befanden. Die Ausreissfestigkeit wird in allen Fällen kleiner sein als die Zerreibfestigkeit.

Ich bemerke noch, dass die Riemenbahnen und die herausgeschnittenen Stücke vor Ausführung der Festigkeitsbestimmungen in einem Raum aufbewahrt wurden, dessen Temperatur und dessen Feuchtigkeitsgehalt (60—70 %) während der Aufbewahrung nur wenig schwankte. Bis zur Ausführung der Versuche hatten die Riemenbahnen mindestens mehrere Wochen in diesem Raum gelegen. Auf diese Weise wurden, wie die Ergebnisse in den weiter unten befindlichen Tabellen zeigen, grosse Unterschiede in den Wassergehalten, die nach den früher gemachten Angaben die Reissfestigkeit beeinflussen können vermieden. Einem höheren Fettgehalt entspricht unter sonst gleichen Verhältnissen stets ein niedrigerer Wassergehalt.

Die Untersuchungsergebnisse sind in übersichtlicher Weise in Tabellen<sup>1)</sup> zusammengestellt worden, und zwar zunächst für jedes Leder einzeln in den Tabellen 1—20. Jede Tabelle enthält das Ergebnis für das nicht gestreckte Leder und, soweit ein Leder der gleichen Gerbung und Fettung im nass gestreckten Zustande vorliegt, für das dazu gehörige gestreckte Leder. Die Zusammenstellungen für die einzelnen Leder geben zunächst die gefundenen Einzelwerte und die daraus berechneten Mittelwerte an, und zwar für alle dem rechten und dem linken Teile des Croupous entstammenden Teile, ferner für alle Halsstücke und für alle Schildstücke, sowie für alle a) (50 mm von der Rückenlinie entfernt), b) (350 mm von der Rückenlinie entfernt) und c) Stücke (500 oder 550 mm von der Rückenlinie entfernt) und endlich das Gesamt-Mittel für sämtliche 12 Stücke. Ausserdem sind in der letzten Spalte noch die Schwankungen, also die Mindest- und Höchstgehalte, aufgeführt. Diese beiden Gehalte sind übrigens bei den Einzelwerten durch Fettdruck gekennzeichnet. Die Tabellen 1—20 geben für die untersuchten Streifen der einzelnen Croupous auch die Mittel- und Grenzwerte für die Stärke des Leders in mm und für die Zerreibbelastung in kg an.

<sup>1)</sup> Diese Tabellen sind sehr ausführlich und übersichtlich in einem Hefte zusammengestellt worden, das folgenden Titel trägt: „Untersuchungen über Zerreibfestigkeit, Ausreissfestigkeit und Dehnung von Riemenleder ausgeführt von Professor Dr. Paessler, Freiberg in Sachsen im Auftrage des Vereins der Ledertreibriemen-Fabrikanten Rheinlands und Westfalens, Köln.“

Wir werden hier eine oder zwei dieser Tabellen vollständig zum Abdruck bringen, damit die Arbeitsweise klar ersichtlich wird; von den übrigen Tabellen können wir leider aus Platzmangel nur die Hauptzahlen bringen.

K. Sch.

Die Tabellen 21—22 enthalten in ähnlicher Zusammenstellung die Untersuchungsergebnisse von drei Bullen-Croupous. Bei zweien dieser Leder waren nur die Bahnen einer Hälfte eingesandt worden.

In den weiteren Tabellen sind wiederum die Mittelwerte der Leder von verschiedenen Gerbungen, Fettungen u. s. w. in übersichtlicher Weise zusammengestellt worden, sodass auf diese Weise ein besserer Vergleich möglich ist. Aus diesen Mittelwerten sind für die einzelnen Gruppen die Mittelwerte berechnet worden, die durch Fettdruck hervorgehoben sind.

Wir betrachten jetzt die Ergebnisse näher, und zwar erst die Zerreißfestigkeiten innerhalb der einzelnen Croupous ohne Rücksicht auf deren Gerbung, Fattung u. s. w. Wir finden hierbei, dass innerhalb desselben Croupous die Zerreißfestigkeiten schwanken und dass hierbei ganz bedeutende Unterschiede vorhanden sind, meist solche von 100 %. Hieraus ist bereits zu folgern, wie wertlos es ist, wenn man zur Ermittlung der Zerreißfestigkeit von Leder aus dem Croupous ein beliebiges Stück auswählt. Ein derartiges Stück kann nie die Grundlage zur Beurteilung der Zerreißfestigkeit des betreffenden Leders geben.

(Fortsetzung folgt.)

---

Wir wollen nicht verfehlen unsere Leser auf eine neue, soeben erschienene Zeitschrift <sup>1)</sup> aufmerksam zu machen, die in englischer Sprache erscheint und deren erstes Heft uns vorliegt. „*Leather, Technical and Practical*“ ist ihr Titel, sie erscheint monatlich einmal. Herausgeber ist Herr M. C. Lamb, F. C. S., London. Die Zeitschrift wird in der Hauptsache Originalartikel bringen, die aus der Praxis heraus für die Praxis geschrieben worden sind. Heft 1 enthält unter anderem: Lord Allerton (Biography). — Some unsolved problems in Leather Chemistry; Prof. H. R. Procter. — Quality of sole leather; Rowland A. Earp. — Economy in the boiler House; Charles Cutbush. — Chrome liquors and their application; S. A. Gaunt. — Dressing Enamel Hides. — Notes on Liming hides for sole leather, Part. I; J. L. van Gyn. — Answers to City Guilds questions: Leather dyeing, staining and finishing; J. T. Jackson. —

Durch seinen reichen Inhalt im Verein mit dem handlichen Format und der guten Ausstattung wird sich das Blatt sicherlich viele Freunde erwerben.

K. Sch.

<sup>1)</sup> Erscheint bei: The Leather Trades Publishing Company, 143 Holborn Bars, London E. C. (England).

---

Honorary Editor, Ehren-Redakteur, Rédacteur d'honneur  
Karl Schorlemmer in Worms a. Rh

No. 346.

# Collegium.

13. II. 1909.

## Ueber Reissfestigkeitsbestimmungen bei Riemenleder.

*The determination of the breaking strain of Belting leather. —  
Sur la détermination de la force de résistance à la traction du  
cuir à courroies.*

Von Prof. Dr. JOHANNES PAESSLER.

Mitteilungen aus der Deutschen Versuchsanstalt für Lederindustrie  
zu Freiberg i. Sa.

(Fortsetzung.)

Nachdem wir kennen gelernt haben, dass die Zerreiissfestigkeit innerhalb desselben Croupous sehr schwankt, ist es von Interesse, ob hinsichtlich der Festigkeit bei demselben Croupon eine gewisse Gesetzmässigkeit vorhanden ist oder ob die Verschiedenheiten ohne jede gesetzmässige Verteilung auftreten. Vergleicht man die Festigkeiten bei den links und rechts gelegenen Streifen desselben Croupous mit einander, namentlich auch die Mittelwerte für diese Streifen bei den einzelnen Croupous, so sieht man, dass diese im wesentlichen gleich sind. Man findet wohl in manchen Fällen Unterschiede, die jedoch unbedeutend sind und in der Mehrzahl der Fälle nur 0,1—0,3 kg betragen, vor allen Dingen ist keine Gesetzmässigkeit derart zu beobachten, dass etwa immer die linken Streifen oder immer die rechten Streifen eine höhere Zerreiissfestigkeit haben. Die Unterschiede gleichen sich bei Berechnung der Mittelwerte vollständig aus, was bei einem Vergleiche der Mittelwerte für die rechten und für die linken Streifen bei den einzelnen Gruppen und der Gesamtmittel recht deutlich zum Ausdruck kommt. Für alle linken Streifen von 39 Croupous (einschl. des Bullencroupous), das sind im Ganzen 234 Streifen, ergibt sich ein Mittel von 2,94 kg und für die entsprechenden rechten Streifen ein solches von 2,97 kg, also eine sehr gute Uebereinstimmung. Man kann demnach sagen, die linke Crouponhälfte hat im Mittel dieselbe Zerreiissfestigkeit wie die rechte.

Wir vergleichen jetzt bei den einzelnen Croupous die Zerreiissfestigkeiten der Halsstücke und der Schildstücke derselben Bahnen mit einander und finden, dass fast durchweg, nur mit wenigen Ausnahmen, das Halsstück eine grössere Zerreiissfestigkeit hat als das Schildstück. Diese Gesetzmässigkeit kommt noch besser zum Ausdruck, wenn man bei den einzelnen Croupous die Mittelwerte der Halsstücke mit denjenigen der Schildstücke vergleicht. In allen Fällen, mit Ausnahme des Croupous 34 in Tabelle 9, hat das Halsstück eine höhere Zerreiissfestigkeit als das Schildstück. Der Unterschied beträgt im Mittel etwa 0,5 kg, ist also ganz beachtlich. Die gesamten Halsstücke haben eine mittlere Zerreiissfestigkeit von 3,19 kg gegenüber 2,65 kg bei den Schildstücken. Diese Gesetzmässigkeit ist von Bach bei der Untersuchung des einen Croupous ebenfalls beobachtet worden; er drückt sie durch die Worte



aus: Die Festigkeit nimmt durchschnittlich nach dem Kopfe des Tieres hin zu. Durch die erwähnte Ausnahme wird das Gesetz keineswegs in Frage gestellt; sie kann durch Abweichungen im Gefüge der betreffenden Haut hervorgerufen sein oder, was auch nicht vollständig ausgeschlossen ist, dadurch, dass auf irgend einer Seite eine Vertauschung des Hals- und Schildstückes der linken b-Bahn stattgefunden hat. Nimmt man dies an, so würde das Mittel bei 34 für die Halsstücke 3.2 kg für die Schildstücke 2.8 kg betragen, sodass auch dann diese Ausnahme nicht mehr vorhanden sein würde. Es liess sich nach Ausführung der Versuche nicht mehr feststellen, welche der beiden Ursachen in diesem Falle vorliegt.

Es soll an dieser Stelle noch eine andere Frage erörtert werden. Wir hatten für die vorliegenden Versuche von den Längsbahnen, wie erwähnt, die Endstücke, also das Halstück und das Schildstück, verwendet und waren hierbei unter Zugrundelegung des von Bach festgestellten Satzes: „Die Festigkeit nimmt durchschnittlich nach dem Kopfe des Tieres zu“ von der Voraussetzung ausgegangen, dass das zwischen den beiden Endstücken befindliche Leder auch hinsichtlich der Zerreiissfestigkeit zwischen den Endstücken steht. Nach Beendigung der Versuche, deren Ergebnisse in den Tabellen niedergelegt worden sind, ist aus Anlass einer Besprechung, die ich mit Herrn Sally Cahen als Vertreter des „Vereins der Ledertreibriemen-Fabrikanten Rheinlands und Westfalens“ hatte, bei einigen Riemenbahnen, die noch übrig geblieben waren, die Zerreiissfestigkeit in den Mittelstücken ermittelt worden. Ich werde in folgendem diese Ergebnisse und zum Vergleiche gleichzeitig die Zerreiissfestigkeiten für die zugehörigen Hals- und Schildstücke mitteilen:

#### Zusammenstellung.

Zerreiissfestigkeit für 1 qmm Querschnitt:	Hals kg.	Mitte kg.	Schild kg.
32			
a) links 50	3.1	3.9	2.8
b) „ 350	3.0	3.2	2.2
34			
a) „ 50	3.0	2.9	3.2
b) „ 350	2.7	4.8	4.1
c) „ 550	3.1	3.9	2.9
35, dunkel			
a) links 50	3.0	3.3	2.2
b) „ 350	2.8	2.8	1.9
c) „ 500	2.5	2.4	1.8
36, dunkel			
a) links 50	3.1	3.2	2.7
b) „ 350	2.1	2.9	2.9
c) „ 500	3.1	4.0	2.3
37 Bullenhaut			
a) links 50	3.0	3.0	1.9
b) „ 350	2.7	3.0	3.4
c) „ 550	3.2	3.7	2.9
Mittel (14):	2.9	3.4	2.7

Aus dieser Zusammenstellung ist ersichtlich, dass die Mittelstücke in den meisten Fällen eine höhere Zerreiissfestigkeit haben als die zugehörigen Halsstücke, nur in fünf Fällen verhält es sich anders. Hieraus muss also gefolgert werden, dass die Zerreiissfestigkeit im Allgemeinen nicht regelmässig von hinten nach vorn zunimmt, sondern dass man erst eine Zunahme und nach weiter vorn wieder eine Abnahme hat, doch gibt es hier auch Ausnahmen.

Wir betrachten jetzt weiter, wie es sich mit der Zerreiissfestigkeit bei den in verschiedenen Abständen von der Rückenlinie entnommenen Bahnen verhält. Für die vorliegenden Versuche sind die Bahnen bekanntlich in folgenden Abständen verwendet worden: 50 mm, 350 mm und 500 oder 550 mm. Hierbei hat sich mit nur wenig Ausnahmen folgende interessante Gesetzmässigkeit ergeben: Die Zerreiissfestigkeit ist am höchsten in den vom Rücken am weitesten entfernten Bahnen (500 oder 550 mm), dann kommen in ziemlichem Abstände die Rückenbahnen (50 mm) und schliesslich mit nur wenig geringerer Zerreiissfestigkeit die Bahnen aus der Mitte der Crouponhälften (350 mm). Am deutlichsten ist dies aus dem Gesamt-Mittel für diese einzelnen Bahnen ersichtlich, die in der soeben angegebenen Reihenfolge folgende sind: 3.20, 2.85 und 2.72 kg. (Es ist übrigens diese Gesetzmässigkeit bereits von Bach an der von ihm geprüften einen halben Haut festgestellt worden.) Nur in vier Fällen (21, 17, 29 und 35 dunkel) hat die Seitenbahn nicht die höchste Zerreiissfestigkeit, aber auch hier beträgt der Unterschied nur 0.1—0.3 kg. Solche Ausnahmen, wie sie auch schon weiter oben als vereinzelt vorkommend erwähnt sind, sind auf Abweichungen in dem Gefüge der Haut an den betreffenden Stellen, die vielleicht durch krankhafte Zustände veranlasst sind, zurückzuführen und können die angeführten Gesetzmässigkeiten nicht in Frage stellen.

Fasst man die Gesetzmässigkeiten zusammen, so findet man, dass die höchste Zerreiissfestigkeit bei einem Croupon im Allgemeinen in der vorderen Hälfte des Croupens und hierbei wieder in den vom Rücken am weitesten entfernten Bahnen zu finden ist, während die geringste Zerreiissfestigkeit in der hinteren Hälfte und hierbei wieder in den Stücken ist, die aus den mittleren Teilen der Crouponhälften herrühren. In den einzelnen Tabellen muss also die höchste Zerreiissfestigkeit bei den Stücken „c Hals“ links und rechts, die niedrigste Zerreiissfestigkeit bei den Stücken „b Schild“ links und rechts sein. Sieht man sich daraufhin die einzelnen Tabellen an, so findet man dies mit ganz wenigen Ausnahmen bestätigt.

Aus diesen Tatsachen ist zu folgern, dass die Ergebnisse von Zerreiissfestigkeitsbestimmungen recht wenig oder gar keinen Wert haben, wenn man nicht weiss, aus welchen Teilen des Croupens die zu den Zerreiissversuchen verwendeten Lederstücke stammen. Sie werden erst dann einen gewissen Wert erhalten, wenn die Stelle der Entnahme genau bekannt ist. Wünscht man die Zerreiissfestigkeit eines Riemencroupens kennen zu lernen, so ist es erforderlich, dass man mehrere Bestimmungen ausführt und hierzu Stücke auswählt, von denen man im Allgemeinen annehmen kann, dass sie die Höchst- und Mindestzerreiissfestigkeit haben, sodass man also für die Zerreiissfestigkeit die Grenz-

zahlen erhält. Da man bei ausgeschnittenen Bahnen oder bei einzelnen Stücken, wie sie meist zum Zwecke der Festigkeitsbestimmungen eingesandt werden, in der Regel nicht ihre ursprüngliche Lage im Croupon kennt, so sind die bei diesen ermittelten Werte ohne jeden Wert. Derjenige, der die durch die vorliegenden Untersuchungen ermittelten Gesetzmässigkeiten kennt, wird, wenn ganze Croupons vorliegen oder wenn bei den Bahnen die Lage im Croupon bekannt ist, in die Lage versetzt, eine partielle Entnahme der Lederstücke vornehmen zu können, und wird sich die Stücke so herausuchen können, wie er sie für seine Zwecke benötigt; wünscht er, dass eine höhere Zerreiissfestigkeit gefunden werden soll, so nimmt er die Lederstücke aus den Seitenteilen nach dem Halse zu, ist dagegen ein niedrigeres Ergebnis erwünscht, so werden die Stücke hinten aus dem mittleren Teile der Crouponhälften ausgewählt. Unter Berücksichtigung dieser Verhältnisse müssen alle Angaben über die Zerreiissfestigkeit von Leder mit grosser Vorsicht aufgenommen werden.

Wir betrachten nunmehr die Ausreiissfestigkeit bei den verschiedenen Teilen desselben Croupons und zwar in derselben Weise wie wir es bei den Zerreiissfestigkeiten getan haben. Wir finden hierbei, dass diese Werte bei den Stücken von der linken Seite im Allgemeinen dieselben sind wie bei denjenigen von der rechten Seite. Es sind wohl bei manchen Ledern Unterschiede vorhanden, doch ist keine Gesetzmässigkeit vorhanden und im Mittel kommt man bei den 41 Ledern auf die gleiche Grösse. Ebenso ist es bei den Teilen aus dem Halsteile und bei denjenigen aus dem Schildteile des Croupons, sowie bei den Teilen, die in verschiedenen Abständen von der Rückenlinie entfernt sind. Es sind wohl bei den einzelnen Croupons Unterschiede vorhanden, die sich bald nach der einen, bald nach der anderen Seite bewegen und im Mittel sich wieder ausgleichen, also der Gesetzmässigkeit entbehren.

Wir schliessen nunmehr die Betrachtung der Dehnung des Leders an. Wie ich schon unter Anführung der Gründe erwähnt habe, können die Werte für die Gesamt-Dehnung nicht ohne weiteres zu Vergleichen herangezogen werden. Hierzu können nur die Zahlen dienen die sich auf 1 kg Belastung für 1 qmm Querschnitt beziehen und die durch Rechnung aus der Gesamt-Dehnung und der Zerreiissbelastung gefunden worden sind. Es ist hierbei die Voraussetzung zu machen, dass die Dehnung proportional der Zunahme der Belastung zunimmt; wie einige Versuche gezeigt haben, ist dies annähernd der Fall. Hinsichtlich der Dehnung ist im Mittel kein Unterschied zwischen links und rechts, zwischen Stücken aus dem Halsteile und solchen aus dem Schildteile, wohl aber bei den Bahnen die in verschiedenen Entfernungen von der Rückenlinie geschnitten sind; es zeigt sich hierbei, dass die Bahnen die der Rückenlinie am nächsten (50 mm) liegen und die am weitesten (500 oder 550 mm) davon entfernt sind, sich etwa gleich verhalten, sich aber weniger dehnen als die Bahnen, die aus dem mittleren Teile der Crouponhälften geschnitten sind. Die grössere Dehnung der letzteren tritt als eine Gesetzmässigkeit mit wenig Ausnahmen auf und bei diesen ist der Unterschied nur unbedeutend. Gewöhnlich nimmt man an, dass das Leder aus der Mitte des Croupons sich am wenigsten dehnt und dass die Dehnung um so mehr zunimmt, je weiter die Bahnen nach den Seiten

zu geschnitten sind. Diese Annahme bestätigt sich demnach nicht in vollem Masse.

In den Tabellen sind auch die Ergebnisse der Untersuchungen von 3 Bullenhäuten aufgenommen worden. Meines Erachtens ist die Anzahl der untersuchten Leder dieser Art zu gering, um daraus bestimmte Schlüsse zu ziehen. Ich will deswegen auch nicht auf eine Besprechung dieser Ergebnisse eingehen.

Nach diesen Darlegungen betrachten wir, welchen Einfluss das Gerbsystem, die Art der Fettung und der Streckung auf die Zerreißfestigkeit, Ausreißfestigkeit und Dehnung des Leders ausüben. Zu diesem Zwecke vergleichen wir lediglich die Mittelzahlen für die einzelnen Croupous und die wiederum aus diesen für die verschiedenen Leder berechneten Mittelwerte. Für die einzelnen Gerbungen sind folgende Zerreißfestigkeiten, Ausreißfestigkeiten und Dehnungen, Mittelwerte und Grenzzahlen, gefunden worden:

	Für 1 qmm. Querschnitt		
	Zerreißfestigkeit	Ausreißfestigkeit	Dehnung für 1 kg Belastung
	kg	kg	%
Grubengerbung	3.0 (2.6—3.4)	1.56 (1.36—1.80)	14 (11—21)
Gemischte Gerbung	2.8 (2.4—3.3)	1.45 (1.27—1.72)	13 (10—15)
Fassgerbung	3.1 (2.8—3.4)	1.37 (1.17—1.53)	12 (10—15)

Wir finden, dass die Mittelzahlen und die Grenzwerte für die Zerreißfestigkeit bei den nach verschiedenen Verfahren hergestellten Ledern etwa die gleichen sind. Die Unterschiede sind so unbedeutend, dass es nicht richtig sein würde, auf Grund dieser Unterschiede irgendwelche Schlussfolgerungen zu Gunsten oder Ungunsten des einen oder des anderen Gerbsystems zu ziehen. Wir kommen also zu dem Schlusse, dass das Gerbsystem im Durchschnitt keinen Einfluss auf die Zerreißfestigkeit des Leders ausübt. Bei den Ausreißfestigkeiten liegen diese Verhältnisse etwas anders. Man findet hier, dass die Mittelwerte und die Grenzwerte bei den Ledern der gemischten Gerbung niedriger liegen als bei denjenigen der Grubengerbung, und bei denjenigen der Fassgerbung wieder niedriger als bei denjenigen der gemischten Gerbung. Der Unterschied ist jedoch kein grosser, vor allen Dingen geht er nicht soweit, dass etwa die Höchstwerte der gemischten Gerbung niedriger liegen als die Mindestwerte für die Grubengerbung, und die Höchstwerte für die Fassgerbung niedriger als die Mindestwerte für die gemischte Gerbung, sondern diese Werte reichen immer in die anderen Gruppen hinein, sodass z. B. der Mindestwert für die Grubengerbung etwa dem Mittelwert für die Fassgerbung gleichkommt, ferner der Höchstwert der Fassgerbung etwa den Mittelwert der Grubengerbung erreicht. Wenn also bei den Ausreißfestigkeiten für die verschiedenen Gerbsysteme eine gewisse Gesetzmässigkeit vorliegt, so ist dies doch nicht so ausgesprochen, dass man daraus für die Praxis irgendwelche wertvolle Schlüsse ziehen könnte. Hinsichtlich der Dehnung findet man bei den Ledern der verschiedenen Gerbsysteme keine wesentlichen Unterschiede.

(Fortsetzung folgt.)

Extracts from      Auszüge aus anderen      Extraits  
other Journals:      Zeitschriften:      d'autres journaux:

***Verfahren zum Beizen von Häuten.***

(Zeitschrift für Chemie und Industrie der Kolloide. III. Bd., Heft 5.)

**D. R. P.** No. 200519. Dr. Otto Röhm, Esslingen a. N. 7. 6. 07. (21. 7. 08.)  
— Zum Beizen von Häuten wird nach diesem Verfahren ein wässriger Auszug der Bauchspeicheldrüse in Verbindung mit Ammoniak- oder Alkalisalzen oder Gemischen dieser Salze als Beizflüssigkeit verwendet, um die Kotbeize zu ersetzen. Im Trypsin der Bauchspeicheldrüse wurde ein Stoff gefunden mit derselben Beizwirkung des Hundekotes. Durch das fettsplattende Enzym der Bauchspeicheldrüse, das Steapsin, wird diese Wirkung noch unterstützt, welches das in den Häuten befindliche Fett völlig verseift. Wird zum wässrigen Auszug der Bauchspeicheldrüse ein Ammoniumsalz zugesetzt, wird eine schöne Beizwirkung erreicht. Das Verfahren zum Beizen von Häuten ist, gemäss dem Patentanspruch, dadurch gekennzeichnet, dass ein wässriger Auszug der Bauchspeicheldrüse unter Zusatz eines ein lösliches Kalksalz bildenden Ammonium- oder Alkalisalzes oder eines Gemisches dieser Salze als Beizflüssigkeit verwendet wird. P. S.

***Verfahren des Gerbens mit einem Extrakt aus Torf.***

(Zeitschrift für Chemie und Industrie der Kolloide. III. Bd., Heft 4.)

**D. R. P.** No. 200539. M. Payne, Aylesbury, H. Staynes, H. Smith & H. Sturges, Leicester, England. 22. 9. 04. (21. 7. 08.) — Das Leder wird mittels eines Auszuges humushaltiger Stoffe, insbesondere von Torf hergestellt. Zerkleinerter Torf wird in einer alkalischen Lösung (Aetznatron, Aetzkali, Alkalikarbonaten und dergl.) eingeweicht, die Flüssigkeit abgepresst, der klaren Lösung eine in Lösung befindliche anorgan. oder organ. Säure zugesetzt. Durch Zusatz geeigneter Säure unter Verwendung gewisser neutraler Salze z. B. essigsaurem Natron wird der Extrakt in feste Form übergeführt. Zubereitete Häute werden in sauren Zustand übergeführt, dann der Einwirkung des beschriebenen Auszuges ausgesetzt. Sie können auch in basischen oder alkalischen Zustand belassen oder darin übergeführt und mit dem Extrakt behandelt werden. Durch nachherige Einwirkung von Säure gehen sie in Leder über. Beispiel: 500 Gewichtsteile Torf werden zerstoßen und mit einer Lösung von 25 Teilen Aetzkali und 2000 Teilen Wasser versetzt. Zwei Stunden stehen lassen, den flüssigen Auszug abgiessen, mit Essigsäure neutralisieren. Die Häute werden 8 Tage in diese Lösung gelegt und mit einer Lösung von Essig- oder Oxalsäure ausgespült. Oder man behandelt den flüssigen Auszug mit Salz- oder Schwefelsäure, bis der Humusgehalt ausgefällt ist, dekantiert den Niederschlag ab, trocknet und pulvert. Das Pulver ist in essigsaurem Natron fast vollkommen löslich. — P. S.

### *Ueber eine neue Gerbmethode.*

(Louis Meunier und Alphonse Seyewetz. (Compt. rend. 146, 987—989, 1908; durch Zeitschrift für Chemie und Industrie der Kolloide. III. Bd., Heft 4.)

Enthaartes Fell wird der Einwirkung von gelöstem Hydrochinon in geschlossenem Gefässe ausgesetzt, die Haut bleibt im Aussehen unverändert, ist gegen die Einwirkung von kochendem Wasser empfindlich, die Faser ist nicht unlöslich geworden. Bei Berührung mit Luft und bei Gegenwart eines Alkalis, um die Oxydation des Hydrochinons zu erleichtern, färbt sich die Hautfaser nacheinander zartrosa, violettrosa, veilchenblau und endlich braun. Die Faser ist gänzlich unlöslich geworden und unempfindlich gegen kochendes Wasser. Der Erfolg beruht auf der vorteilhaften Absorption an Sauerstoff vielleicht dadurch, dass sich in der Lösung Oxydasen aus der Haut vorfinden, die die Fixierung des Sauerstoffs begünstigen. Unmittelbarer und rascher verfährt man mit Chinhydron oder Chinon an Stelle von Hydrochinon. Die Haut durchläuft dieselbe Farbenleiter. Sie wird, wenn die Chinonlösung sie vollkommen durchdrungen hat (auf 100 Gewichtsteile Haut 1 Teil Chinon) zu einem Leder umgebildet, dessen Widerstandsfähigkeit gegen Wasser, Säuren und Alkalien alle bis jetzt bekannten Leder in den Schatten stellt. Bei alkalischer Reaktion der Haut ist die Einwirkung des Chinons sehr rasch, langsamer oder ohne Erfolg bei saurer, Borax verhindert jede Reaktion. Eine gebrauchte Lösung von Chinon enthält merkbare Mengen von Hydrochinon, das sich durch Reduktion aus dem Chinon bei der Oxydation der Faser gebildet hat. Basische und saure Farbstoffe werden von der mit Chinon gegerbten Haut äusserst leicht angenommen.

P. S.

### *Die Farbh Holz-Gewinnung* (Pharmaz. Centralhalle 1908, S. 253)

und der Handel damit sind auf Jamaika von ziemlicher Bedeutung. So beträgt die Blauholzzerzeugung etwa  $\frac{1}{3}$  der gesamten Weltproduktion. Der Campeche- oder Blauholz-Baum, der eine Höhe von 20—30 engl. Fuss und einen Durchmesser von etwa 12 engl. Zoll erreicht, wird gefällt wenn er etwa 10 Jahre alt ist. Die Stämme werden von Rinde und farblosem Bast befreit und in transportfähige Stücke geschnitten. Jetzt bestehen auf der Insel zwei Unternehmungen, die sich mit der Verarbeitung des Blauholzes beschäftigen und Farbh Holzextrakt darstellen. Die Ausfuhr betrug in den letzten Jahren zwischen 30—40 000 Tons. Nach Einführung der Teerfarben wird Blauholzfarbstoff weniger in der Textilindustrie als in der Lederfärberei verwendet. — Ausserdem liefert Jamaika noch Gelbholz. Die Ausfuhr beträgt 3—4 000 Tons.

P. S.

### *Die Riemen elektrizität* (Pharmaz. Centralhalle 1908, S. 396)

d. h. eine elektrische Erregung des Treibriemens durch die Bewegung über die Riemenscheibe ist von Prof. Dr. M. M. Richter näher untersucht worden. Die entstehenden Spannungen sind ganz bedeutende. So betrug sie bei einem Riemen-scheibenpaar (130 mm breite Lederriemen) von 2 m Abstand in der Mitte des Riemens etwa 13 000 V., die Funkenstrecke der in Abständen von 20 Sekunden

erfolgten Entladungen betrug 2–3 cm. Die Erregung steht im direkten Verhältnis zur Tourenzahl. Ferner zeigte ein 40 mm breiter Lederriemen auf der Leerscheibe bei 18 Touren i. d. M. in der Mitte des Riemens eine Spannung von 1800 V. An der Scheibe selbst ist die Spannung gleich Null, da die Scheibe geerdet ist. Da die Erregung eigentümlicher Weise gleichgross bei Leerlauf und bei Belastung ist, nimmt man an, dass die Riemenelektrizität nicht vom Riemenrutsch an der Scheibe, sondern wahrscheinlich von dem Abheben des Riemens herrührt.

Schon öfters musste Riemenelektrizität als Ursache von Explosionen (in Benzinwäschereien und Faspichereien) angesehen werden. Als Gegenmittel empfiehlt Verfasser das Imprägnieren des Riemens an der Aussenseite mit Glycerin, da dieses als stark hygroskopische Substanz das Ansammeln der Elektrizität verhindert.

P. S.

### **Die Gefahr der gewerblichen Vergiftung mit Chromverbindungen.**

(Pharmaz. Centralhalle 1908, S. 553/4.)

Bisher sind nur gesetzliche Bestimmungen für die Fabrikation der Alkalichromate erlassen worden. L. Lewin weist nun darauf hin, dass auch die anderen Chromverbindungen ebenso gefährlich sind, dass besonders in Gerbereien, Zündholzfabriken, Färbereien, Tapetendruckereien, Malerbetrieben etc. noch die nötige Sorgfalt zur Verhütung von Vergiftungen fehlt. Nicht nur dass die Chromate auf die Nasenscheidewand, Hände etc. verätzend wirken, sie werden auch von Schleimhäuten und Wunden in das Blut aufgenommen. Versuche mit Kaninchen zeigten, dass Chrom sowohl im Magen auftrat, als auch Veränderung der Nieren bewirkte, ferner wurde der Harn eiweisshaltig und schied Chrom aus.

Es sollten infolgedessen sämtliche mit Chromaten arbeitenden Leute besonders in obigen Industrien auch nach der Verordnung vom 2. Febr. 1897 betreffend den Betrieb und die Einrichtung von Anlagen zur Herstellung von Alkalichromaten hygienisch geschützt sein. Verfasser hält besonders eine Aufklärung der Arbeiter über die drohenden Gefahren für notwendig. Er hat dazu ein Belehrungsblatt für Chromarbeiter entworfen, dessen Verbreitung anzustreben ist. Dieses „Belehrungsblatt für Chromarbeiter in chemischen und Zündholzfabriken, Färber, Walker, Gerber, Holzbeizer, Zeugdrucker, Tapetendrucker, Maler usw.“ behandelt folgende Fragen sehr eingehend: Sind die Chromate giftig? Wer wird durch Chromstoffe vergiftet? Wie wird man bei der Arbeit mit Chromstoffen vergiftet? Wie wirken die giftigen Chromstoffen an den Stellen, wo sie zuerst hinkommen? Wie wirken die giftigen Chromstoffe nachdem sie in das Blut gelangt sind? Wie schützt sich der Chromarbeiter gegen giftige Chromstoffe?

P. S.

No. 347.

# Collegium.

20. II. 1909.

## Ueber die Bestimmung des Wassers im Degras.

*On the estimation of moisture in Degras. — Sur le dosage de l'eau dans le dégras.*

Von Dr. W. FAHRION.

Bei der Redaktion eingelaufen am 29. I. 1909.

Zu dem in No. 342 und 343 des Collegiums erschienenen Artikel von Levi und Manuel gestatte ich mir folgendes zu bemerken.

J. 1931 Rale  
Dass der Apparat von Viktor Meyer vermöge seiner konstanten Temperatur dem gewöhnlichen Trockenschrank vorzuziehen ist, liegt auf der Hand. Das Durchleiten von Kohlensäure dient im allgemeinen dazu, Oxydationen zu verhüten, da aber der Degras schon eine Oxydation hinter sich hat, so kann es im vorliegenden Falle höchstens die Verdunstung des Wassers beschleunigen. Ferner genügt es zum gewissenhaften Vergleich zweier Methoden doch wohl nicht, jedesmal nur eine Bestimmung auszuführen. Die unter III, IV und V angeführten Resultate zeigen gute, die unter VI noch genügende Uebereinstimmung, da man natürlich einen Spielraum von einigen Zehntelprozenten einräumen muss. Dagegen beträgt die Differenz zwischen meiner und der neuen Methode bei I + 1,5, bei II — 1,6%. Wo die Ursache dieser Differenzen liegt, vermag ich nicht anzugeben, jedenfalls halte ich die nach meiner Methode erhaltenen Zahlen für die richtigeren. Das Muster VII war wahrscheinlich ein seifenhaltiger fat liquor. Geringe Mengen von Seife, wie sie z. B. im deutschen „Weissgerber Degras“ und im französischen „Büffelmöbllon“ enthalten sind, stören nicht sonderlich, dagegen ist zuzugeben, dass sich aus eigentlicher Seife das Wasser durch blosses Erhitzen im Platintiegel nicht entfernen lässt. Man kann sich, wie ich vor einigen Jahren<sup>1)</sup> angab, dadurch helfen, dass man eine gewogene Menge Olein zufügt und dann wie üblich verfährt. In der Regel kommt aber dieser Nothbehelf nicht in Betracht, denn ein normaler Degras enthält eben keine, oder nur Spuren von Seife.

Der Hauptvorzug meiner Methode ist, wie ich schon früher<sup>2)</sup> ausführte, der, dass der Degras eine ganz kurze Zeit über 100° erwärmt wird. Dadurch wird vermieden, dass ausser dem mechanisch gebundenen auch chemisch gebundenes Wasser weggeht, letzteres in Folge Bildung von Lactonen aus Oxyfettsäuren. Diesen Vorzug besitzt die Methode von Levi und Manuel nicht und es wäre von Interesse, wenn die amerikanischen Fachgenossen mittheilen würden, welche Resultate ihre Methode liefert, wenn länger als drei Stunden erhitzt wird.

Nachdem sich meine Methode seit bald 20 Jahren und in ständiger Kontrolle durch die Praxis durchaus bewährt hat, wird man es begreiflich finden, dass ich dieselbe wiederholt als einfachste, kürzeste und sicherste empfehle und das Verfahren von Levi und Manuel als eine unnötige Komplikation betrachte.

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. angew. Chem. 1906, S. 335.

<sup>2)</sup> Collegium No. 292 (1908).



## Ueber Reissfestigkeitsbestimmungen bei Riemenleder.

*The determination of the breaking strain of Belting leather. —  
Sur la détermination de la force de résistance à la traction du  
cuir à courroies.*

Von Prof. Dr. JOHANNES PAESSLER.

Mitteilungen aus der Deutschen Versuchsanstalt für Lederindustrie  
zu Freiberg i. Sa.

(Fortsetzung.)

Ich habe in den weiteren Tabellen die Ergebnisse nach der Art der Fettung gruppiert, also getrennt ob die Leder eingebrannt oder kalt geschmiert sind, und in jeder dieser beiden Gruppen wurde wieder nach dem Gerbsystem getrennt. Zunächst möchte ich bemerken, dass die eingebrannten Leder im Mittel einen wesentlich höheren Fettgehalt — und zwar 17.7 % — aufweisen als die kaltgeschmierten, bei denen er nur 6.0 % beträgt. Es hängt dies mit der bekannten Tatsache zusammen, dass man beim Einbrennen viel grössere Fettmengen in das Leder bringt als beim Kaltschmieren. Hinsichtlich der Zerreiissfestigkeit finden wir keine wesentlichen Unterschiede, nur bei den kaltgeschmierten Ledern der gemischten Gerbung sehen wir im Mittel mit 2.56 kg eine geringere Zerreiissfestigkeit als bei den anderen Gattungen, bei denen die mittlere Zerreiissfestigkeit sich zwischen 2.95 und 3.10 kg bewegt. Wir haben es hierbei mit einem nicht unbeträchtlichen Unterschied zu tun. Trotzdem möchte ich aus diesem Befunde nicht etwa den Schluss ziehen, dass die kaltgeschmierten Leder der gemischten Gerbung im Allgemeinen eine geringere Zerreiissfestigkeit haben als die eingebrannten Leder der gleichen Gerbung und als die anders gegerbten Leder, gleichgültig welcher Fettung. Es darf nicht unberücksichtigt bleiben, dass dem Mittelwerte von 2.56 kg nur 5 verschiedene Croupons zu Grunde liegen. Da mit der Zunahme des Fettgehaltes die Zerreiissfestigkeit im Allgemeinen ebenfalls zunimmt, so könnte man die höhere Zerreiissfestigkeit bei den eingebrannten Ledern der gemischten Gerbung gegenüber den kaltgeschmierten Ledern der gleichen Gerbung mit dem höheren Fettgehalt erklären. Würde diese Erklärung zutreffend sein, so müsste man erwarten, dass die kaltgeschmierten fassbaren Leder ebenfalls eine niedrigere Zerreiissfestigkeit aufweisen, und dass sie erst durch eine stärkere Fettung, wie es beim Einbrennen der Fall ist, die höhere Zerreiissfestigkeit erlangen. So liegen aber die Verhältnisse nicht, sondern bei den fassbaren Ledern ist im Mittel die Zerreiissfestigkeit sowohl bei den kaltgeschmierten als auch bei den eingebrannten etwa ebenso hoch wie bei den Ledern der Grubengerbung. Ich möchte vorläufig die geringere Zerreiissfestigkeit bei den kaltgeschmierten Ledern der gemischten Gerbung mehr als eine Zufälligkeit auffassen. Es ist eben bei derartigen Versuchen so ungemein schwierig, wirklich vergleichbares Material zu erhalten, weil jeder einzelne Coupon der Teil eines Individuums ist und infolgedessen mit dem Faktor der individuellen Verschiedenheit gerechnet werden muss.

Hinsichtlich der Ausreiissfestigkeit ist eine gewisse Gesetzmässigkeit vorhanden, die jedoch nur in den Mittelwerten für die Croupons ein und derselben Behandlungs- und Gerbart, aber nicht in den Mittelwerten für jeden Coupon zu Tage tritt. Es gilt, dass im Mittel die Ausreiissfestigkeit bei den eingebrannten Ledern etwas höher ist — um etwa 0.1 kg — als bei den kaltgeschmierten Ledern der gleichen Gerbung. Da diese Gesetzmässigkeit bei allen drei Lederarten gleichmässig auftritt, so muss angenommen werden, dass sie mit dem höheren Fettgehalt der eingebrannten Leder zusammenhängt. Auf die Dehnung übt die Art der Fettung keinen sichtbaren Einfluss aus.

Es sind die Ergebnisse der Leder der verschiedenen Gerbungen fernerhin in zwei Gruppen geteilt worden, und zwar in eine solche mit den Ledern, die nicht gestreckt worden sind, und in eine solche, deren Leder eine Streckung im nassen Zustande erfahren haben. Es ist dies geschehen um zu sehen, welchen Einfluss das Strecken auf die Zerreiissfestigkeit u. s. w. hat. Wir finden hierbei, dass die gestreckten Leder im Mittel eine höhere Zerreiissfestigkeit haben, als die nicht gestreckten. Diese Gesetzmässigkeit geht nicht nur aus den Mittelwerten, für die einzelnen Gruppen und für sämtliche Leder hervor, sondern auch aus den einzelnen Tabellen 1–22, wenn man bei diesen die Mittelwerte für die nicht gestreckten Leder mit denjenigen der zugehörigen gestreckten (gleiche Gerbung und Fettung; gleiches Fabrikat) vergleicht. Nur mit ganz wenigen Ausnahmen findet man bei letzteren höhere Werte als bei ersteren; diese wenigen Ausnahmen erklären sich wiederum durch die individuelle Verschiedenheit der einzelnen Croupons. Diese Gesetzmässigkeit ist zunächst überraschend, lässt sich aber leicht erklären. Durch das Strecken kann zwar nicht die natürliche Festigkeit erhöht werden, es findet aber durch diese Behandlung eine Verlängerung des Croupons oder der einzelnen Bahn auf Kosten des Querschnittes statt. Die Gesamtzerreissbelastung wird bei einem gestreckten Leder dieselbe sein, wie vor dem Strecken; da aber durch das Strecken der Querschnitt vermindert wird und die Ergebnisse der Zerreiissversuche auf die Querschnittseinheit, auf 1 qmm, angegeben werden, so muss notwendigerweise ein Leder nach dem Strecken eine grössere Zerreiissfestigkeit auf 1 qmm Querschnitt haben, als vor dem Strecken. Bei der Ausreiissfestigkeit kann man diese Gesetzmässigkeit, die die gleiche Ursache wie bei der Zerreiissfestigkeit hat, auch beobachten, doch tritt sie nicht so deutlich zu Tage, was mit der geringeren absoluten Grösse dieser Werte zusammenhängt. Die prozentische Dehnung bei 1 kg Belastung ist, wie nicht anders zu erwarten ist, bei den gestreckten Ledern geringer als bei den nicht gestreckten. Es ist bekanntlich der Zweck des Streckens, dass das Leder im Betrieb sich weniger dehnt.

Ich bin am Ende der Besprechung der in den Tabellen zusammengestellten Ergebnisse angelangt. Wir haben wohl in manchen Fällen gewisse Gesetzmässigkeiten feststellen können, wir müssen aber sagen, dass sie praktisch von keiner grossen Bedeutung sind. Wir haben vor allen Dingen gesehen, dass man aus der Zerreiissfestigkeit irgend eines beliebigen Stückes eines Riemen-croupons weitgehende Schlüsse in Bezug auf die Haltbarkeit des betreffenden Leders im Allgemeinen nicht ziehen darf, denn die Zerreiissfestigkeit wechselt innerhalb einunddesselben Croupons in viel stärkerem Masse als die mittleren Zerreiissfestigkeiten bei Croupons verschiedener Gerbung, Fettung und dergleichen; ferner kommt noch hinzu, dass verschiedene Croupons bei vollständig gleicher Behandlung infolge verschiedener individueller Beschaffenheit nicht die gleiche mittlere Zerreiissfestigkeit haben. Will man also ein besseres Bild erhalten, so muss eine grössere Anzahl von Zerreiissversuchen mit Stücken aus verschiedenen Croupons vorgenommen werden und bei jedem einzelnen Croupon darf man sich aus den bereits angegebenen Gründen nicht auf ein einzelnes Stück beschränken, sondern man muss verschiedene Stücke verwenden, möglichst aus solchen Teilen, die die Mindestwerte, und aus solchen, die die Höchstwerte ergeben. Ich verweise hierbei auf das bereits gesagte. Aus den Einzelwerten ist dann der Mittelwert zu berechnen. Aber auch ein solches Verfahren ist gerade bei Zerreiissfestigkeitsbestimmungen nicht einwandfrei, denn was nützt eine hohe mittlere Zerreiissfestigkeit, wenn unter den einzelnen Zahlen sehr niedrige Werte inbegriffen sind. Bei der Verarbeitung derartigen Leders wird die Haltbarkeit an den Stellen mit geringer Zerreiissfestigkeit doch zu wünschen übrig lassen. Zerreiissfestigkeitsbestimmungen

haben meines Erachtens nur dann Zweck, wenn sie an der Hand einer grösseren Anzahl von planmässig genommenen Proben ausgeführt werden und wenn man grössere Unterschiede feststellen will. Handelt es sich z. B. darum, ein nach einem neuen Gerbverfahren hergestelltes Leder hinsichtlich der Zerreiissfestigkeit zu prüfen, so wird man unter Zugrundelegung einer grösseren Anzahl von Proben die nach den mitgeteilten Gesichtspunkten aus mehreren Häuten entnommen worden sind, feststellen können, ob sich diese Lederart im Durchschnitt günstiger oder ungünstiger verhält als ein Leder bekannter Gerbung im Durchschnitt, z. B. als vegetabilisch gegerbtes Leder, als Chromleder, Fettgarleder u. s. w. Die Hoffnungen, die bei Anstellung der Versuche auf die Ergebnisse der Ausreissfestigkeitsbestimmungen gesetzt wurden, haben sich leider nicht erfüllt, sodass wir dadurch dem erstrebten Ziele auch nicht näher gekommen sind.

Wenn die in meinem Berichte angeführten Untersuchungen auch zu keinem positiven Ergebnis geführt haben, so ist man doch zu einem wichtigen Resultat gekommen, das darin besteht, dass man die Ergebnisse von Reissfestigkeitsbestimmungen, besonders dann, wenn sie an einem einzigen beliebigen Stücke vorgenommen sind, mit grosser Vorsicht behandeln soll, dass ein einzelnes Ergebnis sogar wertlos ist. Es hat also die Ansicht, die ich bisher über diese Art der Lederprüfung gehabt habe und die ich auch im Anfang meiner Ausführungen mitgeteilt habe, ihre Bestätigung gefunden.

Vor kurzem hat Professor Kammerer in Charlottenburg eine überaus wertvolle Arbeit über „Versuche mit Riemen und Seiltrieben“ (Heft 56 und 57 der „Mitteilungen über Forschungsarbeiten auf dem Gebiete des Ingenieurwesens“, Berlin, 1908, Julius Springer) veröffentlicht, in der er auch ausdrücklich darauf hinweist, welchen geringen Wert Zerreiissfestigkeitsbestimmungen für die Beurteilung von Riemenleder haben. Ich führe in folgendem die betreffende Stelle dieser Autorität im Wortlaut an:

„Die bisher übliche Prüfung von Riemen durch Festigkeitsversuche liefert aus zwei Gründen keinen Massstab für die Brauchbarkeit des Riemens im praktischen Betrieb: einmal ist die Festigkeit überhaupt nicht massgebend, sondern das Verhältnis der elastischen zur bleibenden Dehnung, die Fähigkeit raschen Spannungswechsel zu ertragen, die Schniegsamkeit, die Ansangefähigkeit u. a. m. Ausserdem zwingt die Festigkeitsprüfung dazu, aus dem Riemen verhältnismässig kleine Stücke herauszuschneiden, gibt also kein Bild für das Verhalten des ganzen Riemens.

Eine einwandfreie Prüfung von Riemen kann vielmehr nur in der Weise ausgeführt werden, dass der Riemen in ganzer Länge und Breite auf die Versuchsmaschine<sup>1)</sup> aufgelegt und einem Dauerversuch mit einer Belastung unterworfen wird, die so lange gesteigert wird, bis die bleibende Dehnung so gross wird, dass sich kein Beharrungszustand mehr einstellt. Der Hauptzweck der Versuchseinrichtung wird daher voraussichtlich darin bestehen, dass sie als dauernde Prüfstation zur Untersuchung aller solchen Riemen dienen wird, an die besonders hohe Anforderungen hinsichtlich Belastung, Geschwindigkeit, Feuchtigkeitsgehalt der Luft, Temperatur oder sonstwie gestellt werden.“

<sup>1)</sup> Es handelt sich hierbei um eine Maschine, die von Prof. Kammerer für derartige Zwecke gebaut worden ist und nunmehr zu Prüfungen von Riemen verwendet werden soll.

TABELLE I. 1. Grubengerbung, eingebrannt, nicht gestreckt.

Bezeichnung: Teil:	a		b		c		Mittel		Mittel	Gesamt- Mittel	Schwank- ungen
	rechts	links	rechts	links	rechts	links	Hals	Schild			
Wassergehalt . . . . .	14,8 %		15,1 %		14,7 %		—	—	—	14,9 %	—
Fettgehalt . . . . .	17,9 „		16,1 „		17,0 „		—	—	—	17,0 „	—
Zerreißfestigkeit für 1 qmm Querschnitt in kg	2,4	2,5	2,3	2,8	3,0	1,8	3,1	2,6	3,7	2,5	2,7
Dehnung in Prozenten . .	60	43	45	30	60	57	63	43	62	56	52
Ausreißfestigkeit für 1 qmm Querschnitt in kg	1,4	1,4	1,2	1,6	0,8	1,6	1,4	1,4	1,7	1,5	1,41
Dehnung bei 1 kg Belast., i. %	25	17	20	19	20	32	20	22	16	18	21
Mittlere Stärke des Leders: 5,47 mm (4,27—6,42), Reissbelastung: 430 kg (350—500).											

2. Dieselbe Gerbung und Fettung (gleiches Fabrikat) wie 1, aber nass gestreckt.

Bezeichnung: Teil:	Mittel		Mittel		Mittel		Gesamt- Mittel	Schwank- ungen
	rechts	links	Hals	Schild	50	350 500		
Wassergehalt . . . . .	—	—	—	—	—	—	14,7 %	—
Fettgehalt . . . . .	—	—	—	—	—	—	16,0 "	—
Zerreissfestigkeit für 1 qmm Querschnitt in kg . .	2,8	2,7	3,0	2,6	2,7	2,4 3,3	2,8	2,0—3,9
Dehnung in Prozenten . . . . .	41	42	46	38	41	42 42	42	35—50
Ausreissfestigkeit für 1 qmm Querschnitt in kg . .	1,65	1,55	1,60	1,60	1,55	1,73 1,53	1,60	1,4—1,8
Dehnung bei 1 kg Belastung in Prozenten . . . .	15	16	15	15	15	18 13	15	12—19
Mittlere Stärke des Leders: 6,23 mm (4,82—7,33). Reissbelastung: 520 kg (360—700).								

TABELLE II.

8. Gerbungsergebnis, eingebrannt, nicht gestreckt.

Bezeichnung: Teil:	Mittel		Mittel		50	Mittel		Gesamt- Mittel	Schwank- ungen
	rechts	links	Hals	Schild		350	500		
Wassergehalt . . . . .	—	—	—	—	—	—	—	16.0 %	—
Fettgehalt . . . . .	—	—	—	—	—	—	—	8.7 "	—
Zerreiße- festigkeit für 1 qmm Querschnitt in kg . .	2.9	2.6	2.8	2.7	2.5	2.7	3.0	2.7	2.2—3.5
Dehnung in Prozenten . . . . .	48	46	49	45	46	51	45	47	35—60
Ausreiße- festigkeit für 1 qmm Querschnitt in kg . .	1.72	1.57	1.60	1.68	1.83	1.58	1.53	1.64	1.4—2.1
Dehnung bei 1 kg Belastung in Prozenten . . .	17	18	18	17	18	19	15	17	13—20
Mittlere Stärke des Leders: 5.95 mm (5.00—7.37), Reißebelastung: 483 kg (410—580).									

## 9. Dieselbe Gerbung und Färbung (gleiches Fabrikat) wie 8, aber nass gestreckt.

Bezeichnung: Teil:	Mittel		Mittel		50	Mittel		Gesamt- Mittel	Schwank- ungen
	rechte	links	Hals	Schild		350	500		
Wassergehalt . . . . .	—	—	—	—	—	—	—	15.1 0/0	—
Fettgehalt . . . . .	—	—	—	—	—	—	—	10.3 "	—
Zerreiße- festigkeit für 1 qmm Querschnitt in kg . .	3.2	3.1	3.4	2.9	3.0	2.9	3.4	3.1	2.6—4.2
Dehnung in Prozenten . . . . .	39	39	39	39	36	39	43	39	35—48
Ausreiße- festigkeit für 1 qmm Querschnitt in kg . .	1.65	1.58	1.52	1.72	1.60	1.58	1.68	1.62	1.4—1.9
Dehnung bei 1 kg Belastung in Prozenten . . .	12	13	12	14	12	13	13	13	11—15
Mittlere Stärke des Leders: 5.93 mm (4.75—7.97). Reisbelastung: 527 kg (460—620).									

TABELLE III. 19. Grubengerbung, eingebrannt, nicht gestreckt.

Bezeichnung: Teil:	Mittel		Mittel		Mittel		Gesamt- Mittel	Schwank- ungen
	rechts	links	Hals	Schild	50	350	550	
Wassergehalt . . . . .	—	—	—	—	—	—	14.7 %	—
Fettgehalt . . . . .	—	—	—	—	—	—	15.8 „	—
Zerreissfestigkeit für 1 qmm (Querschnitt in kg . . . . .	3.0	3.0	3.4	2.5	2.9	2.8	3.2	2.0—3.7
Dehnung in Prozenten . . . . .	45	45	49	41	42	50	43	35—55
Ausreissfestigkeit für 1 qmm (Querschnitt in kg . . . . .	1.58	1.57	1.48	1.67	1.60	1.55	1.58	1.4—1.7
Dehnung bei 1 kg Belastung in Prozenten . . . . .	16	16	15	17	15	20	13	13—25
Mittlere Stärke des Leders: 5.63 mm (4.75—6.67). Reissbelastung: 493 kg (400—600).								

20. Dieselbe Gerbung und Fettung (gleiches Fabrikat) wie 19, aber nass gestreckt.

Bezeichnung: Teil:	Mittel		Mittel		Mittel		Gesamt- Mittel	Schwank- ungen
	rechts	links	Hals	Schild	50	350	500	
Wassergehalt . . . . .	—	—	—	—	—	—	—	—
Fettgehalt . . . . .	—	—	—	—	—	—	—	—
Zerreissfestigkeit für 1 qmm (Querschnitt in kg . . . . .	3.3	3.6	3.9	3.0	3.0	3.2	4.1	2.5—4.7
Dehnung in Prozenten . . . . .	39	40	40	39	39	41	39	33—43
Ausreissfestigkeit für 1 qmm (Querschnitt in kg . . . . .	1.68	1.60	1.65	1.63	1.70	1.68	1.55	1.1—1.8
Dehnung bei 1 kg Belastung in Prozenten . . . . .	12	12	11	14	13	13	10	9—17
Mittlere Stärke des Leders: 6.21 mm (5.55—7.10). Reissbelastung: 620 kg (460—800).								

TABELLE IV.

## 22. Gerbungsergebnis, eingebraunt, nicht gestreckt.

Bezeichnung: Teil:	Mittel		Mittel		Mittel		Gesamt- Mittel	Schwank- ungen
	rechts	links	Hals	Schul	50	350	550	
Wassergehalt . . . . .	—	—	—	—	—	—	—	—
Fettgehalt . . . . .	—	—	—	—	—	—	—	—
Zerreißfestigkeit für 1 qmm Querschnitt in kg . . . . .	3,2	3,4	3,7	2,9	3,4	3,0	3,6	2,5—4,5
Dehnung in Prozenten . . . . .	38	40	41	38	38	40	40	29—50
Ausreißfestigkeit für 1 qmm Querschnitt in kg . . . . .	1,82	1,77	1,65	1,95	1,85	1,80	1,75	1,5—2,1
Dehnung bei 1 kg Belastung in Prozenten . . . . .	12	12	11	13	11	13	12	9—15
Mittlere Stärke des Leders: 4,91 mm (4,20—5,83), Reißebelastung: 483 kg (370—580).								

## 21. Dieselbe Gerbung und Fettung (gleiches Fabrikat) wie 22, aber nass gestreckt.

Bezeichnung: Teil:	Mittel		Mittel		Mittel		Gesamt- Mittel	Schwank- ungen
	rechts	links	Hals	Schul	50	350	550	
Wassergehalt . . . . .	—	—	—	—	—	—	—	—
Fettgehalt . . . . .	—	—	—	—	—	—	—	—
Zerreißfestigkeit für 1 qmm Querschnitt in kg . . . . .	2,5	2,7	2,8	2,4	2,8	2,3	2,7	1,9—3,4
Dehnung in Prozenten . . . . .	42	44	52	34	40	44	45	31—60
Ausreißfestigkeit für 1 qmm Querschnitt in kg . . . . .	1,67	1,78	1,68	1,77	1,83	1,68	1,68	1,4—1,9
Dehnung bei 1 kg Belastung in Prozenten . . . . .	17	16	19	15	15	19	17	11—22
Mittlere Stärke des Leders: 5,44 mm (5,95—8,03), Reißebelastung: 544 kg (460—700).								

(Fortsetzung folgt.)





TABELLE VI. 7. Grubengerbung, kalt geschmiert, nicht gestreckt.

Bezeichnung: Teil:	Mittel		Mittel		Mittel		Mittel		Gesamt- Mittel	Schwank- ungen
	rechts	links	Hals	Schild	50	350	500			
Wassergehalt . . . . .	—	—	—	—	—	—	—	16.5 %	—	—
Fettgehalt . . . . .	—	—	—	—	—	—	—	4.0 "	—	—
Zerreissfestigkeit für 1 qmm Querschnitt in kg . .	2.6	2.7	2.8	2.6	2.5	2.6	2.9	2.7	2.2—3.1	—
Dehnung in Prozenten . . . . .	40	46	47	39	36	49	44	43	28—54	—
Ausreisfestigkeit für 1 qmm Querschnitt in kg . .	1.60	1.56	1.62	1.53	1.58	1.50	1.65	1.58	1.1—1.8	—
Dehnung bei 1 kg Belastung in Prozenten . . . .	15	17	17	15	15	18	16	16	12—20	—
Mittlere Stärke des Leders: 6.65 mm (4.98—7.60). Reisbelastung: 529 kg (440—640).										

## 6. Dieselbe Gerbung und Fettung (gleiches Fabrikat) wie 7, aber nass gestreckt.

Bezeichnung: Teil:	Mittel		Mittel		Mittel			Gesamt- Mittel	Schwank- ungen
	rechts	links	Hals	Schild	50	350	500		
Wassergehalt . . . . .	—	—	—	—	—	—	—	16.6 %	—
Fettgehalt . . . . .	—	—	—	—	—	—	—	3.5 "	—
Zerreißfestigkeit für 1 qmm Querschnitt in kg .	3.1	2.9	3.4	2.7	3.0	3.0	3.1	3.0	2.4—3.8
Dehnung in Prozenten . . . . .	33	35	34	33	34	37	30	34	27—42
Ausreißfestigkeit für 1 qmm Querschnitt in kg .	1.65	1.65	1.58	1.72	1.70	1.65	1.60	1.65	1.4—1.9
Dehnung bei 1 kg Belastung in Prozenten . . . .	11	12	10	12	11	13	10	11	8—15
Mittlere Stärke des Leders: 6.53 mm (5.22—7.98).									
Reißebelastung: 584 kg (500—690).									

TABELLE VII. 17. Grubengerbung, kalt geschmiert, nicht gestreckt.

Bezeichnung: Teil:	Mittel		Mittel		Mittel		Gesamt- Mittel	Schwank- ungen
	rechts	links	Hals	Schild	50	350	550	
Wassergehalt . . . . .	—	—	—	—	—	—	16.5 %	—
Fettgehalt . . . . .	—	—	—	—	—	—	5.8 „	—
Zerreissfestigkeit für 1 qmm Querschnitt in kg . .	2.8	2.6	2.8	2.6	2.8	2.6	2.7	2.3—3.1
Dehnung in Prozenten . . . . .	35	37	37	34	34	38	36	30—40
Ausreissfestigkeit für 1 qmm Querschnitt in kg . .	1.53	1.45	1.38	1.60	1.35	1.53	1.60	1.2—1.8
Dehnung bei 1 kg Belastung in Prozenten . . . .	13	15	14	13	13	15	13	11—17
Mittlere Stärke des Leders: 5.95 mm (5.03—7.05). „ Reissbelastung: 478 kg (360—590).								14

18. Dieselbe Gerbung und Fettung (gleiches Fabrikat) wie 17, aber nass gestreckt.

Bezeichnung: Teil:	Mittel		Mittel		Mittel		Gesamt- Mittel	Schwank- ungen
	rechts	links	Hals	Schild	50	350	550	
Wassergehalt . . . . .	—	—	—	—	—	—	17.6 %	—
Fettgehalt . . . . .	—	—	—	—	—	—	5.8 „	—
Zerreissfestigkeit für 1 qmm Querschnitt in kg . .	3.3	3.4	3.7	2.9	3.1	3.1	3.8	2.5—4.5
Dehnung in Prozenten . . . . .	39	37	39	37	35	40	39	30—46
Ausreissfestigkeit für 1 qmm Querschnitt in kg . .	1.72	1.65	1.67	1.70	1.65	1.63	1.78	1.6—2.0
Dehnung bei 1 kg Belastung in Prozenten . . . .	12	11	10	13	11	13	11	9—16
Mittlere Stärke des Leders: 5.74 mm (5.10—6.58). „ Reissbelastung: 576 kg (500—700).								12

TABELLE VIII.

## 32. Gerbungsergebnis, kalt geschmiedet, nicht gestreckt.

Bezeichnung: Teil:	Mittel		Mittel		Mittel		Mittel		Gesamt- Mittel	Schwank- ungen
	rechts	links	Hals	Schild	50	350	550			
Wassergehalt . . . . .	—	—	—	—	—	—	—	—	16.5 %	—
Fettgehalt . . . . .	—	—	—	—	—	—	—	—	5.8 "	—
Zerreißeisfestigkeit für 1 qmm Querschnitt in kg . . . . .	2.8	2.9	3.2	2.5	2.7	2.7	3.2	2.9	2.2—3.8	—
Dehnung in Prozenten . . . . .	34	40	39	35	35	40	36	37	30—45	—
Ausreißeisfestigkeit für 1 qmm Querschnitt in kg . . . . .	1.45	1.55	1.48	1.52	1.58	1.43	1.50	1.50	1.2—1.7	—
Dehnung bei 1 kg Belastung in Prozenten . . . . .	12	14	12	14	13	15	12	13	10—18	—
Mittlere Stärke des Leders: 5.79 mm (4.87—6.97).										
Reisbelastung: 4.90 kg (400—670).										

## 31. Dieselbe Gerbung und Fettung (gleiches Fabrikat) wie 32, aber nass gestreckt.

Bezeichnung: Teil:	Mittel		Mittel		Mittel			Gesamt- Mittel	Schwank- ungen
	rechts	links	Hals	Schild	50	350	550		
Wassergehalt . . . . .	—	—	—	—	—	—	—	16.3 %	—
Fettgehalt . . . . .	—	—	—	—	—	—	—	6.1 "	—
Zerreißeisfestigkeit für 1 qmm Querschnitt in kg . .	3.2	3.1	3.6	2.7	2.9	2.8	3.6	3.1	2.4—4.6
Dehnung in Prozenten . . . . .	36	28	34	30	32	31	33	32	25—44
Ausreißeisfestigkeit für 1 qmm Querschnitt in kg . .	1.62	1.50	1.58	1.53	1.58	1.55	1.55	1.56	1.3—1.7
Dehnung bei 1 kg Belastung in Prozenten . . . .	11	10	10	11	11	11	10	11	7—13
Mittlere Stärke des Leders: 5.76 mm (4.3—6.6), Reisbelastung: 528 kg (400—700).									

TABELLE IX. 34. Grubengerbung, kalt geschmiert, nicht gestreckt.

Bezeichnung: Teil:	Mittel		Mittel		Mittel		Gesamt- mittel	Schwank- ungen
	rechts	links	Hals	Schild	50	350	550	
Wassergehalt . . . . .	—	—	—	—	—	—	16.0 %	—
Fettgehalt . . . . .	—	—	—	—	—	—	4.0 „	—
Zerreissfestigkeit für 1 qmm Querschnitt in kg . .	2.8	3.2	2.9	3.0	2.8	2.9	3.0	2.1—4.1
Dehnung in Prozenten . . . . .	42	43	48	37	39	47	42	30—60
Ausreissfestigkeit für 1 qmm Querschnitt in kg .	1.32	1.40	1.38	1.33	1.38	1.40	1.36	1.2—1.5
Dehnung bei 1 kg Belastung in Prozenten . . . .	16	14	17	13	14	17	15	9—22
Mittlere Stärke des Leders: 4.71 mm (4.10—5.63).								
„ Reissbelastung: 415 kg (320—600).								

33. Dieselbe Gerbung und Fettung (gleiches Fabrikat) wie 34, aber nass gestreckt.

Bezeichnung: Teil:	Mittel		Mittel		Mittel		Gesamt- mittel	Schwank- ungen
	rechts	links	Hals	Schild	50	350	550	
Wassergehalt . . . . .	—	—	—	—	—	—	16.4 %	—
Fettgehalt . . . . .	—	—	—	—	—	—	4.8 „	—
Zerreissfestigkeit für 1 qmm Querschnitt in kg . .	3.4	3.0	3.3	3.0	3.1	2.8	3.6	2.0—4.2
Dehnung in Prozenten . . . . .	34	33	37	31	30	34	38	25—45
Ausreissfestigkeit für 1 qmm Querschnitt in kg .	1.47	1.42	1.40	1.48	1.45	1.45	1.43	1.3—1.7
Dehnung bei 1 kg Belastung in Prozenten . . . .	10	12	11	11	10	12	10	7—14
Mittlere Stärke des Leders: 4.65 mm (3.50—5.60).								
„ Reissbelastung: 438 kg (310—600).								

TABELLE N.

## 14. Grubengerbung, kalt geschmiert, nicht nass gestreckt.

	Bezeichnung:		Mittel		Mittel		Mittel		Gesamt-Mittel	Schwankungen
	Teil:		rechts	links	Hals	Schild	50	350	550	
Wassergehalt . . . . .			—	—	—	—	—	—	—	—
Fettgehalt . . . . .			—	—	—	—	—	—	—	—
Zerreissfestigkeit für 1 qmm Querschnitt in kg . .			3.3	3.4	3.8	2.9	3.3	3.2	3.6	2.5—4.5
Dehnung in Prozenten . . . . .			45	48	48	45	41	51	48	38—55
Ausreissfestigkeit für 1 qmm Querschnitt in kg . .			1.58	1.48	1.47	1.60	1.55	1.40	1.55	1.3—2.1
Dehnung bei 1 kg Belastung in Prozenten . . . .			15	14	13	16	13	17	14	12—22
Mittlere Stärke des Leders: 5.50 mm (4.25—6.45).										
Reissbelastung: 543 kg (460—600).										

## 24. Grubengerbung, kalt geschmiert, nicht nass gestreckt.

	Bezeichnung:		Mittel		Mittel		Mittel		Gesamt-Mittel	Schwankungen
	Teil:		rechts	links	Hals	Schild	50	350	550	
Wassergehalt . . . . .			—	—	—	—	—	—	—	—
Fettgehalt . . . . .			—	—	—	—	—	—	—	—
Zerreissfestigkeit für 1 qmm Querschnitt in kg . .			3.1	2.8	3.4	2.5	3.0	2.7	3.2	1.9—4.1
Dehnung in Prozenten . . . . .			33	32	35	30	30	36	31	20—40
Ausreissfestigkeit für 1 qmm Querschnitt in kg . .			1.55	1.38	1.42	1.52	1.55	1.38	1.48	1.3—1.8
Dehnung bei 1 kg Belastung in Prozenten . . . .			11	12	11	13	11	14	10	9—18
Mittlere Stärke des Leders: 5.44 mm (4.28—5.98).										
Reissbelastung: 465 kg (320—580).										

TABELLE XI. 15. Gemischte Gerbung, eingebräunt, nicht gestreckt.

Bezeichnung: Teil:	Mittel		Mittel		Gesamt- Mittel	Schwank- ungen
	rechts	links	Hals	Schild		
Wassergehalt . . . . .	—	—	—	—	13.0 0/0	—
Fettgehalt . . . . .	—	—	—	—	20.8 „	—
ZerreiBfestigkeit für 1 qmm Querschnitt in kg. . .	3.1	2.9	3.0	3.0	3.0	2.4—3.7
Dehnung in Prozenten . . . . .	44	46	42	47	45	36—58
AusreiBfestigkeit für 1 qmm Querschnitt in kg. . .	1.78	1.65	1.73	1.70	1.72	1.5—2.2
Dehnung bei 1 kg Belastung in Prozenten . . . .	14	16	14	16	15	12—21
Mittlere Stärke des Leders: 5.54 mm (4.44—6.30).						
„ Reissbelastung: 505 kg (350—700).						

16. Dieselbe Gerbung und Fettung (gleiches Fabrikat) wie 15, aber nass gestreckt.

Bezeichnung: Teil:	Mittel		Mittel		Gesamt- Mittel	Schwank- ungen
	rechts	links	Hals	Schild		
Wassergehalt . . . . .	—	—	—	—	12.8 0/0	—
Fettgehalt . . . . .	—	—	—	—	21.1 „	—
ZerreiBfestigkeit für 1 qmm Querschnitt in kg. . .	2.9	2.6	3.1	2.4	2.8	1.9—4.1
Dehnung in Prozenten . . . . .	37	37	41	33	37	30—50
AusreiBfestigkeit für 1 qmm Querschnitt in kg. . .	1.65	1.68	1.68	1.65	1.67	1.3—2.0
Dehnung bei 1 kg Belastung in Prozenten . . . .	13	14	13	15	14	10—18
Mittlere Stärke des Leders: 4.83 mm (4.03—5.77).						
„ Reissbelastung: 398 kg (310—530).						

TABELLE XII.

## 30. Gemischte Gerbung, eingebrannt, nicht gestreckt.

Bezeichnung: Teil:	Mittel		Mittel		50	Mittel		Gesamt- Mittel	Schwank- ungen
	rechts	links	Hals	Schild		350	550		
Wassergehalt . . . . .	—	—	—	—	—	—	—	11.3 0/0	—
Fettgehalt . . . . .	—	—	—	—	—	—	—	25.2 "	—
Zerreissfestigkeit für 1 qmm Querschnitt in kg .	2.8	3.1	3.1	2.8	2.8	2.8	3.2	2.9	2.3—3.8
Dehnung in Prozenten . . . . .	39	38	39	38	33	41	42	38	31—50
Ausreissfestigkeit für 1 qmm Querschnitt in kg .	1.42	1.50	1.30	1.62	1.60	1.58	1.20	1.46	1.1—2.0
Dehnung bei 1 kg Belastung in Prozenten . . . .	14	12	13	13	11	15	13	13	10—17
Mittlere Stärke des Leders: 4.39 mm (4.00—4.87).									
" Reissbelastung: 386 kg (310—480).									

## 29. Dieselbe Gerbung und Fettung (gleiches Fabrikat) wie 30, aber nass gestreckt.

Bezeichnung: Teil:	Mittel		Mittel		50	Mittel		Gesamt- Mittel	Schwank- ungen
	rechts	links	Hals	Schild		350	550		
Wassergehalt . . . . .	—	—	—	—	—	—	—	11.0 0/0	—
Fettgehalt . . . . .	—	—	—	—	—	—	—	24.2 „	—
Zerreissfestigkeit für 1 qmm Querschnitt in kg . .	3.4	3.2	3.6	3.0	3.6	3.0	3.3	3.3	2.5—4.1
Dehnung in Prozenten . . . . .	33	33	34	32	33	34	32	33	27—43
Ausreissfestigkeit für 1 qmm Querschnitt in kg . .	1.62	1.37	1.38	1.60	1.63	1.45	1.40	1.49	1.1—1.9
Dehnung bei 1 kg Belastung in Prozenten . . . . .	10	11	9	11	10	11	9	10	8—13
Mittlere Stärke des Leders: 4.22 mm (3.77—4.87). Reissbelastung: 403 kg (340—500).									

5. Gemischte Gerbung, eingebrannt.

Bezeichnung: Teil:	Mittel		Mittel		Mittel		Gesamt- Mittel	Schwank- ungen
	rechts	links	Hals	Schild	50	350	500	
Wassergehalt . . . . .	—	—	—	—	—	—	13.1 %	—
Fettgehalt . . . . .	—	—	—	—	—	—	12.5 „	—
Zerreissfestigkeit für 1 qmm Querschnitt in kg . .	3.0	2.8	3.1	2.7	2.9	2.7	3.1	2.5—3.4
Dehnung in Prozenten . . . . .	43	43	43	43	39	48	43	34—52
Ausreissfestigkeit für 1 qmm Querschnitt in kg . .	1.58	1.45	1.48	1.55	1.65	1.40	1.50	1.3—2.0
Dehnung bei 1 kg Belastung in Prozenten . . . .	15	16	14	17	13	19	14	11—24
Mittlere Stärke des Leders: 5.34 mm (4.72—6.45). „ Reissbelastung: 462 kg (360—510).								15

25. Gemischte Gerbung eingebrannt.

Bezeichnung: Teil:	Mittel		Mittel		Mittel		Gesamt- Mittel	Schwank- ungen
	rechts	links	Hals	Schild	50	350	550	
Wassergehalt . . . . .	—	—	—	—	—	—	—	—
Fettgehalt . . . . .	—	—	—	—	—	—	—	—
Zerreissfestigkeit für 1 qmm Querschnitt in kg . .	3.0	3.0	3.4	2.7	2.8	2.8	3.5	2.2—3.8
Dehnung in Prozenten . . . . .	40	43	42	41	38	45	41	34—55
Ausreissfestigkeit für 1 qmm Querschnitt in kg . .	1.38	1.47	1.42	1.43	1.43	1.38	1.48	1.2—1.7
Dehnung bei 1 kg Belastung in Prozenten . . . .	14	15	13	16	14	18	12	11—25
Mittlere Stärke des Leders: 4.38 mm (3.50—5.30). „ Reissbelastung: 416 kg (320—470).								14



TABELLE XIV. 36 (hell). Gemischte Gerbung, vermutlich eingebraunt, nicht gestreckt.

	Bezeichnung:		Mittel		Mittel		Mittel		Mittel		Gesamt-Mittel	Schwankungen
	Teil:		rechts	links	Hals	Schild	50	350	550			
Wassergehalt . . . . .			—	—	—	—	—	—	—	—	11.5%	—
Fettgehalt . . . . .			—	—	—	—	—	—	—	—	19.2%	—
Zerreissfestigkeit für 1 qmm (Querschnitt in kg. . . . .			2.8	2.9	3.0	2.7	2.7	2.5	3.3	2.8	2.2—3.4	—
Dehnung in Prozenten . . . . .			43	41	43	41	36	44	46	42	32—50	—
Anreissfestigkeit für 1 qmm Querschnitt in kg. . . . .			1.40	1.53	1.40	1.53	1.35	1.43	1.43	1.47	1.3—1.8	—
Dehnung bei 1 kg Belastung in Prozenten . . . . .			16	14	14	15	13	18	14	15	11—20	—
Mittlere Stärke des Leders: 5.12 mm (4.43—5.60).												
Reissbelastung: 434 kg (370—540).												

35 (hell). Gerbung (gleiches Fabrikat), wie 36 hell, aber nass gestreckt.

	Bezeichnung:		Mittel		Mittel		Mittel		Mittel		Gesamt-Mittel	Schwankungen
	Teil:		rechts	links	Hals	Schild	50	350	550			
Wassergehalt . . . . .			—	—	—	—	—	—	—	—	12.2%	—
Fettgehalt . . . . .			—	—	—	—	—	—	—	—	18.4%	—
Zerreissfestigkeit für 1 qmm Querschnitt in kg. . . . .			3.3	3.3	3.5	3.0	3.3	3.0	3.6	3.3	2.2—3.8	—
Dehnung in Prozenten . . . . .			33	32	33	32	33	33	31	32	28—37	—
Anreissfestigkeit für 1 qmm Querschnitt in kg. . . . .			1.52	1.48	1.50	1.50	1.58	1.43	1.50	1.50	1.3—1.7	—
Dehnung bei 1 kg Belastung in Prozenten . . . . .			10	10	9	11	10	12	9	10	7—13	—
Mittlere Stärke des Leders: 4.86 mm (4.08—6.29).												
Reissbelastung: 473 kg (370—560).												

### 3. Gemischte Gerbung, kalt geschmiert, nicht gestreckt.

Bezeichnung: Teil:	Mittel		Mittel		Mittel		Gesamt- Mittel	Schwank- ungen
	rechts	links	Hals	Schild	50	350	500	
Wassergehalt . . . . .	—	—	—	—	—	—	14.5 %	—
Fettgehalt . . . . .	—	—	—	—	—	—	5.1 „	—
Zerreissfestigkeit für 1 qmm Querschnitt in kg . .	2.2	2.8	2.8	2.2	2.5	2.2	2.5	1.4—3.7
Dehnung in Prozenten . . . . .	32	35	37	31	29	38	34	26—40
Ausreissfestigkeit für 1 qmm Querschnitt in kg .	1.30	1.37	1.37	1.30	1.38	1.33	1.34	1.0—1.5
Dehnung bei 1 kg Belastung in Prozenten . . . .	14	14	13	15	11	18	14	9—25
Mittlere Stärke des Leders: 5.76 mm (4.82—4.88). „      Reissbelastung: 506 kg (270—600).								

### 4. Dieselbe Gerbung und Fettung (gleiches Fabrikat) wie 3, aber nass gestreckt.

Bezeichnung: Teil:	Mittel		Mittel		Mittel		Gesamt- Mittel	Schwank- ungen
	rechts	links	Hals	Schild	50	350	500	
Wassergehalt . . . . .	—	—	—	—	—	—	14.3 %	—
Fettgehalt . . . . .	—	—	—	—	—	—	6.7 „	—
Zerreissfestigkeit für 1 qmm Querschnitt in kg . .	2.3	2.8	2.9	2.2	2.4	2.4	2.5	1.7—3.5
Dehnung in Prozenten . . . . .	29	33	34	29	24	33	31	20—40
Ausreissfestigkeit für 1 qmm Querschnitt in kg .	1.32	1.43	1.35	1.40	1.28	1.45	1.37	1.1—1.5
Dehnung bei 1 kg Belastung in Prozenten . . . .	13	12	11	14	10	14	12	9—16
Mittlere Stärke des Leders: 5.96 mm (4.95—7.35). „      Reissbelastung: 448 kg (310—570).								

TABELLE XVI.

## 26. Gemischte Gerbung, kalt geschmiert.

Bezeichnung:	Mittel		Mittel		Mittel			Gesamt-Mittel	Schwankungen
	rechts	links	Hals	Schild	50	350	500		
Teil:									
Wassergehalt . . . . .	—	—	—	—	—	—	—	12.2 %	—
Fettgehalt . . . . .	—	—	—	—	—	—	—	7.3 "	—
Zerreissfestigkeit für 1 qmm Querschnitt in kg . .	2.7	2.7	3.0	2.4	2.5	2.5	3.1	2.7	2.0—3.7
Dehnung in Prozenten . . . . .	33	33	36	29	30	37	31	33	25—44
Ausreissfestigkeit für 1 qmm Querschnitt in kg . .	1.32	1.37	1.30	1.38	1.38	1.30	1.35	1.34	1.2—1.6
Dehnung bei 1 kg Belastung in Prozenten . . . .	12	12	12	13	12	15	10	12	9—18
Mittlere Stärke des Leders: 4.98 mm (3.93—5.88).									
Reissbelastung: 393 kg (330—460).									

TABELLE XVII. 35 (dunkel). Gemischte Gerbung, vermutlich kalt geschmiert, nicht gestreckt.

Bezeichnung: Teil:	Mittel		Mittel		Mittel		Gesamt- Mittel	Schwank- ungen
	rechts	links	Hals	Schild	50	350	500	
Wassergehalt . . . . .	—	—	—	—	—	—	13.5 %	—
Fettgehalt . . . . .	—	—	—	—	—	—	6.1 %	—
Zerreissfestigkeit für 1 qmm Querschnitt in kg . .	2.4	2.4	2.7	2.0	2.5	2.2	2.4	1.6—3.0
Dehnung in Prozenten . . . . .	34	31	36	29	33	34	31	19—45
Ausreissfestigkeit für 1 qmm Querschnitt in kg . .	1.28	1.25	1.22	1.32	1.18	1.30	1.33	1.0—1.4
Dehnung bei 1 kg Belastung in Prozenten . . . .	15	13	13	15	13	16	13	11—21
Mittlere Stärke des Leders: 5.25 mm (4.42—6.87). " Reissbelastung: 368 kg (260—470).								

36 (dunkel). Dieselbe Gerbung, (gleiches Fabrikat) wie 35, dunkel, aber nass gestreckt.

Bezeichnung: Teil:	Mittel		Mittel		Mittel		Gesamt- Mittel	Schwank- ungen
	rechts	links	Hals	Schild	50	350	500	
Wassergehalt . . . . .	—	—	—	—	—	—	16.3 %	—
Fettgehalt . . . . .	—	—	—	—	—	—	5.9 %	—
Zerreissfestigkeit für 1 qmm Querschnitt in kg . .	2.7	2.7	2.8	2.5	2.8	2.4	2.8	2.1—3.2
Dehnung in Prozenten . . . . .	30	32	32	30	26	36	32	20—40
Ausreissfestigkeit für 1 qmm Querschnitt in kg . .	1.32	1.27	1.32	1.27	1.45	1.18	1.25	1.1—1.5
Dehnung bei 1 kg Belastung in Prozenten . . . .	12	11	11	11	9	13	12	8—14
Mittlere Stärke des Leders: 5.17 mm (4.57—5.93). " Reissbelastung: 415 kg (330—500).								

TABELLE XVIII.

## 12. Fasergerbung, eingebraunt, nicht gestreckt.

Bezeichnung: Teil:	Mittel		Mittel		50	Mittel		Gesamt- Mittel	Schwank- ungen
	rechts	links	Hals	Schild		350	500		
Wassergehalt . . . . .	—	—	—	—	—	—	—	13.8 %	—
Fettgehalt . . . . .	—	—	—	—	—	—	—	14.2 "	—
Zerreissfestigkeit für 1 qmm Querschnitt in kg . .	2.9	2.9	3.0	2.8	2.8	2.9	3.0	2.9	2.3—3.3
Dehnung in Prozenten . . . . .	45	39	49	35	38	43	45	42	28—62
Ausreissfestigkeit für 1 qmm Querschnitt in kg . .	1.52	1.55	1.50	1.57	1.60	1.55	1.45	1.53	1.4—1.7
Dehnung bei 1 kg Belastung in Prozenten . . . .	16	13	16	13	14	15	14	14	9—20
Mittlere Stärke des Leders: 5.60 mm (4.83—6.57).									
Reissbelastung: 484 kg (410—580).									

## 13. Dieselbe Gerbung und Färbung (gleiches Fabrikat) wie 12, aber nass gestreckt.

Bezeichnung: Teil:	Mittel		Mittel		Mittel		Mittel		Gesamt- Mittel	Schwank- ungen
	rechts	links	Hals	Schild	50	350	500			
Wassergehalt . . . . .	—	—	—	—	—	—	—	—	14.3 %	—
Fettgehalt . . . . .	—	—	—	—	—	—	—	—	14.9 „	—
ZerreiBfestigkeit für 1 qmm Querschnitt in kg . .	3.3	2.7	3.3	2.7	2.9	2.9	3.2	3.0	1.8—3.9	
Dehnung in Prozenten . . . . .	33	37	40	30	38	30	37	35	24—45	
AusreiBfestigkeit für 1 qmm Querschnitt in kg . .	1.32	1.37	1.35	1.33	1.50	1.28	1.23	1.34	0.9—1.7	
Dehnung bei 1 kg Belastung in Prozenten . . . .	10	14	12	12	14	10	12	12	8—19	
Mittlere Stärke des Leders: 5.42 mm (4.30—6.43).										
ReiBbelastung: 480 kg (350—610).										

TABELLE XIX. 27. Färbung, eingebrannt, nicht gestreckt.

Bezeichnung: Teil:	Mittel		Mittel		Mittel		Gesamt- Mittel	Schwank- ungen
	rechts	links	Hals	Schild	50	850	500	
Wassergehalt . . . . .	—	—	—	—	—	—	13.0 %	—
Fettgehalt . . . . .	—	—	—	—	—	—	20.3 „	—
Zerreissfestigkeit für 1 qmm Querschnitt in kg . .	3.1	3.1	3.6	2.6	3.0	3.0	3.1	1.9—4.3
Dehnung in Prozenten . . . . .	41	47	45	43	37	51	44	30—58
Anreissfestigkeit für 1 qmm Querschnitt in kg . .	1.35	1.28	1.33	1.30	1.30	1.33	1.32	1.2—1.4
Dehnung bei 1 kg Belastung in Prozenten . . . .	14	16	13	17	13	19	15	9—29
Mittlere Stärke des Leders: 4.05 mm (2.97—4.82). „ Reissbelastung: 364 kg (270—470).								

28. Dieselbe Gerbung und Fettung (gleiches Fabrikat) wie 27, aber nass gestreckt.

Bezeichnung: Teil:	Mittel		Mittel		Mittel		Gesamt- Mittel	Schwank- ungen
	rechts	links	Hals	Schild	50	350	550	
Wassergehalt . . . . .	—	—	—	—	—	—	12.1 %	—
Fettgehalt . . . . .	—	—	—	—	—	—	22.5 „	—
Zerreissfestigkeit für 1 qmm Querschnitt in kg . .	3.0	3.6	3.8	2.8	3.3	3.1	3.5	2.1—4.2
Dehnung in Prozenten . . . . .	30	34	32	32	30	37	27	22—45
Anreissfestigkeit für 1 qmm Querschnitt in kg . .	1.33	1.50	1.37	1.47	1.33	1.43	1.50	1.0—1.7
Dehnung bei 1 kg Belastung in Prozenten . . . .	10	10	8	12	9	13	8	5—17
Mittlere Stärke des Leders: 3.76 mm (2.70—4.77). „ Reissbelastung: 363 kg (280—460).								



TABELLE XXI.

## 35. Bullenhaut, gemischte Gerbung, eingebrannt.

Bezeichnung: Teil:	a		b		c			Mittel		Mittel		Gesamt- Mittel	Schwank- ungen
	rechts	links	rechts	links	rechts	links	Schild	rechts	links	Schild	links		
Wassergehalt . . .	13.0	0/0	12.9	0/0	12.7	0/0		—	—	—	—	12.9	0/0
Fettgehalt . . . . .	12.9	„	17.9	„	19.9	„		—	—	—	—	16.9	„
ZerreiBfestigkeit für 1 qmm Querschnitt in kg	2.5	2.0	—	—	—	—		—	—	2.8	2.0	2.4	2.7
Dehnung in Prozenten . .	30	32	—	—	—	—		—	—	36	34	35	38
Anreissfestigkeit für 1 qmm Querschnitt in kg	1.6	1.9	—	—	1.5	1.7		—	—	1.63	1.80	1.75	1.80
Dehnung bei 1 kg Belast. i. 0/0	12	16	—	—	14	14		—	—	12	17	14	17
												15	15

Mittlere Stärke des Leders: 4.42 mm (3.80—5.23).

Mittlere Reissbelastung: 320 kg (290—370).

## 37. Bullenhaut, gemischte Gerbung, eingebrannt.

Bezeichnung: Teil:	a		b		c			Mittel		Mittel		Gesamt- Mittel	Schwank- ungen
	rechts	links	rechts	links	rechts	links	Schild	rechts	links	Schild	links		
Wassergehalt . . . . .	11.5	0/0	11.9	0/0	10.9	0/0		—	—	—	—	11.4	0/0
Fettgehalt . . . . .	29.1	„	30.2	„	34.3	„		—	—	—	—	31.2	„
ZerreiBfestigkeit für 1 qmm Querschnitt in kg	3.6	3.2	3.0	1.9	3.3	3.2		3.2	2.9	3.3	2.8	3.3	3.0
Dehnung in Prozenten . .	45	35	40	45	40	48		47	44	45	46	46	45
Anreissfestigkeit für 1 qmm Querschnitt in kg	1.6	1.7	1.8	1.9	1.7	1.8		1.78	1.62	1.72	1.68	1.75	1.78
Dehnung bei 1 kg Belast. i. 0/0	13	11	13	24	12	30		16	16	14	18	15	15
												16	16

Mittlere Stärke des Leders: 5.28 mm (4.23—6.60).

Mittlere Reissbelastung: 473 kg (340—610).



TABELLE XXII.

36. Bullenhaut, gemischte Gerbung, kalt geschmiert.

Bezeichnung: Teil:	a		b		c		Mittel		Mittel		Mittel		Gesamt- Mittel	Schwank- ungen
	rechts	Schild	rechts	Schild	rechts	Schild	rechts	Schild	rechts	Schild	50	350	550	
Wassergehalt . . . . .	16,2%	9,6 „	16,2%	7,5 „	16,4%	7,6 „	—	—	—	—	—	—	16,3%	—
Fettgehalt . . . . .	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	8,2 „	—
Zerreißfestigkeit für 1 qmm Querschnitt in kg	2,0	2,3	—	—	2,5	2,3	—	—	2,5	2,1	2,2	2,4	2,4	2,3
Dehnung in Prozenten . . .	30	34	—	—	20	30	—	—	27	30	32	28	25	28
Ausreißfestigkeit für 1 qmm Querschnitt in kg	1,1	1,1	—	—	1,2	1,2	—	—	1,27	1,23	1,10	1,45	1,20	1,25
Dehnung bei 1 kg Belastung in Prozenten . . . . .	15	15	—	—	8	13	—	—	11	14	15	12	10	12
Mittlere Stärke des Leders: 4,95 mm (3,92—5,50).														
Reissbelastung: 352 kg (240—490).														

TABELLE XXIII.

Grubenerzeugung.	ZerreiBfestigkeit für 1 qmm Querschnitt in kg					Ges.- Mittel			Dehnung in Prozent					Ges.- Mittel	Wasser- gehalt o/o	Fett- gehalt o/o		
	links		Hals		Schuldr	50	350	550	rechts	links	Hals	Schuldr	50				350	550
	rechts	links	rechts	links														
† × 1:	2.6	2.7	2.9	2.4	2.5	3.0	2.7	56	48	58	46	45	56	56	14.2	17.0		
† × 2:	2.8	2.7	3.0	2.6	2.7	3.3	2.8	41	42	46	38	41	42	42	14.7	16.0		
† × 8:	2.9	2.6	2.8	2.7	2.5	2.7	3.0	48	46	49	45	46	51	45	16.0	8.7		
† × 9:	3.2	3.1	3.4	2.9	3.0	2.9	3.4	39	39	39	39	36	39	43	15.1	10.3		
† × 19:	3.0	2.9	3.4	2.5	2.9	2.8	3.2	45	45	49	41	42	50	43	14.7	15.8		
† × 20:	3.3	3.6	3.9	3.0	3.0	3.2	4.1	39	40	40	39	39	41	39	15.3	13.1		
† × 22:	3.2	3.4	3.7	2.9	3.4	3.0	3.6	38	40	41	38	38	40	40	14.1	24.6		
† × 21:	2.5	2.7	2.8	2.4	2.8	2.3	2.7	42	44	52	34	40	44	45	13.3	23.0		
† × 23:	2.8	3.1	3.3	2.5	2.7	2.4	3.6	35	38	37	36	33	40	37	15.8	9.6		
† × 7:	2.6	2.7	2.8	2.6	2.5	2.6	2.9	40	46	47	39	36	49	44	16.5	4.0		
† × 6:	3.1	2.9	3.4	2.7	3.0	3.0	3.1	33	35	34	33	34	37	30	16.6	3.5		
† × 17:	2.8	2.6	2.8	2.6	2.8	2.6	2.7	35	37	37	34	34	38	36	16.5	5.8		
† × 18:	3.3	3.4	3.7	2.9	3.1	3.1	3.8	39	37	39	37	35	40	39	17.6	5.8		
† × 32:	2.8	2.9	3.2	2.5	2.7	2.7	3.2	34	40	39	35	35	40	36	16.5	5.8		
† × 31:	3.2	3.1	3.6	2.7	2.9	2.8	3.6	36	28	34	30	32	31	33	16.3	6.1		
† × 34:	2.8	3.2	2.9	3.0	2.8	2.9	3.2	42	43	48	37	39	47	41	16.0	4.0		
† × 33:	3.4	3.0	3.3	3.0	3.1	2.8	3.6	34	33	37	31	30	34	38	16.4	4.8		
† × 14:	3.3	3.4	3.8	2.9	3.3	3.2	3.6	48	45	48	45	41	51	48	15.0	12.8		
† × 24:	3.1	2.8	3.4	2.5	3.0	2.7	3.2	33	32	35	30	30	36	31	14.9	6.9		
Mittel (19) . .	2.98	2.99	3.27	2.70	2.88	2.77	3.31	40	40	43	37	30	42	40	15.6	10.4		

× eingebrannt. | × × kalt geschmied. | † nicht gestreckt. | † † nach gestreckt.

$\times$  eingebrant. |  $\times$  kalt geschmiert. |  $\dagger$  nicht gestreckt. |  $\dagger\dagger$  nass gestreckt.

TABELLE XXIV.

Gemischte Gerbung.	Zerreissfestigkeit für 1 qmm Querschnitt in kg										Ges.-Mittel					Dehnung in Prozent										Ges.-Mittel					Wasser-gehalt		Fett-gehalt	
	rechts		links		Hals		Schulld		50		350		550		Dehnung in Prozent					Ges.-Mittel					Wasser-gehalt		Fett-gehalt							
	rechts	links	Hals	Schulld	50	350	550	rechts	links	Hals	Schulld	50	350	550	rechts	links	Hals	Schulld	50	350	550	rechts	links	Hals	Schulld	50	350	550	o/o	o/o				
+	×	15:	3.1	2.9	3.0	3.0	3.2	2.5	3.4	3.0	2.8	4.4	4.6	4.2	4.7	4.0	4.8	4.6	4.5	13.0	20.8													
++	×	16:	2.9	2.6	3.1	2.4	2.7	2.6	3.0	2.8	3.7	3.7	3.7	4.1	3.3	3.1	3.8	4.1	3.7	12.8	21.1													
+	×	30:	2.8	3.1	3.1	2.8	2.8	2.8	3.2	2.9	3.9	3.8	3.9	3.9	3.8	3.3	4.1	4.2	3.8	11.3	25.2													
++	×	29:	3.4	3.2	3.6	3.0	3.6	3.0	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3	3.4	3.2	3.3	3.4	3.2	3.3	11.0	24.2													
+	×	5:	3.0	2.8	3.1	2.7	2.9	2.7	3.1	2.9	4.3	4.3	4.3	4.3	4.3	3.9	4.8	4.3	4.3	13.1	12.5													
×	×	25:	3.0	3.0	3.4	2.7	2.8	2.8	3.5	3.0	4.0	4.3	4.2	4.1	4.1	3.8	4.5	4.1	4.1	12.6	20.9													
+	×	36: hell	2.8	2.9	3.0	2.7	2.7	2.5	3.3	2.8	4.3	4.1	4.3	4.1	3.6	4.4	4.6	4.2	4.2	11.5	19.2													
++	×	35: "	3.3	3.3	3.5	3.0	3.3	3.0	3.6	3.3	3.3	3.2	3.3	3.3	3.2	3.3	3.3	3.1	3.2	12.2	18.4													
++	×	3:	2.2	2.8	2.8	2.2	2.5	2.2	2.8	2.5	3.2	3.5	3.7	3.1	2.9	3.8	3.5	3.4	3.4	14.5	5.1													
++	×	4:	2.3	2.8	2.9	2.2	2.4	2.4	2.8	2.5	2.9	3.3	3.4	2.9	2.4	3.3	3.6	3.1	3.1	14.3	6.7													
++	×	26:	2.7	2.7	3.0	2.4	2.5	2.5	3.1	2.7	3.3	3.3	3.6	2.9	3.0	3.7	3.7	3.1	3.3	12.2	7.3													
+	×	35: dunkel	2.4	2.4	2.7	2.0	2.5	2.2	2.4	2.4	3.4	3.1	3.6	2.9	3.3	3.4	3.1	3.1	3.3	13.5	6.1													
++	×	36: "	2.7	2.7	2.8	2.5	2.8	2.4	2.8	2.7	3.0	3.2	3.2	3.0	2.6	3.6	3.2	3.1	3.1	16.3	5.9													
Mittel (13) . . .			2.82	2.86	3.08	2.58	2.82	2.58	3.10	2.8	3.6	3.7	3.6	3.5	3.3	3.9	3.7	3.6	13.0	14.9														

Extracts from                      Auszüge aus anderen                      Extraits  
other Journals:                      Zeitschriften:                      d'autres journaux:

***The action of reducing agents on Tannic and gallic acids.***

W. M. Gardener and H. H. Hodgson (Chem. Soc. Proc., 1908, 24, 272—273).

The authors object in this work was to estimate tannic and gallic acids by a rapid and accurate method, hoping also to obtain a quantitative yield of benzoic acid on reduction. Many reducing agents were used under acid, alkaline and neutral conditions. The general results show that tannic and gallic acids are little affected by neutral or acid reducing agents, but that they react readily in alkaline solutions. Owing to the slow destruction of benzoic acid by alkaline reducing agents, no quantitative yield of this substance was obtained.

H. Br.

***Action of Iodine on phenols and a modified process for the determination of tannic acid.***

W. M. Gardener and H. H. Hodgson (Chem. Soc. Proc., 1908, 24, 273—274).

A rapid method of estimating tannic acid has been developed, depending on the fact that tannic acid in alkaline solutions rapidly reacts with reducing agents (see preceeding abstract). To an aqueous solution of tannic acid, standard iodine solution is added in excess. Aqueous sodium hydroxide is then added drop by drop, until the colour due to the iodine disappears, after which concentrated hydrochloric acid is added in sufficient excess to precipitate the unabsorbed iodine, the amount of which is estimated by standard sodium thiosulphate. In the analysis of commercial tannins, the amount of iodine absorbed is estimated before and after precipitation with gelatine, the difference giving the iodine absorbed by the tannic acid. In addition to tannic acid the method is applicable to the estimation of phenol, catechol, quinol, salicylic acid, pyrogallol and gallic acid. With these substances the iodine absorbed is in direct ratio to the number of hydroxyl groups present, one hydroxyl group requiring one molecule of iodine; but with other phenols the reaction, although quantitative, is empirical. The course of the reaction is influenced by the presence of other groups such as  $\text{NO}_2$ ,  $\text{NH}_2$ ,  $\text{OCH}_3$  also by the position of the hydroxyl group in the benzene nucleus. The authors think the active substance is the hypiodite formed, but are further investigating the matter.

H. Br.

***Commercial Sicilian Sumach.***

J. P. Veitch and B. J. Howard (Bull. No. 117, Bureau of Chemistry, U.S. Dept. of Agriculture, 1908, Sept. 12.).

Good „masculino“ or Sicilian sumach which contains 25—35% tannin is a high grade tanning material, but is very frequently adulterated with stems and lower grade substances which materially lessen the value of the sumach and also darken the colour of the leather.

Careful investigation of a large number of samples of imported sumach has been made and the principal adulterant found to be pistacia lentiscus

which is a catechol tannin. Leather tanned with sumac adulterated with this leaf, darkens on exposure to air. This adulterant is mixed with ground sumach at the rate of 20—50% and with sumac leaves at the rate of 20—30%. The adulterated samples contained on the average 2—3% less tannin than the average of all samples, and this is equivalent to about 30% adulteration. About 41% of all samples were found to be adulterated.

As a clearing agent for the microscopical examination of a large number of samples, chloral hydrate (150 grs. in 100 cc. water) was found to be more convenient, than nitric acid.

S. H.

### **Gewinnung von Gerbmaterien in Deutsch-Ostafrika.**

(Ledermarkt No. 5, XXXI. Jahrg., 16. Jan. 1909.)

Dem Reichstag ist soeben eine Denkschrift über die Entwicklung Deutsch-Ostafrika's in den Jahren 1907/08 zugegangen. Ueber die Gewinnung von Gerbmaterien wird darin u. a. berichtet:

Man hat hierbei dreierlei Gruppen zu unterscheiden. Eine, die sich auf europäische Unternehmungen bezieht, eine zweite, die die Versuche in den Versuchsstationen Deutsch-Ostafrika's betrifft und eine dritte, die den Anbau der deutsch-ostafrikanischen Forstverwaltung darstellt.

Ueber die erste Gruppe teilt der Bericht mit, dass aus den Denhardtschen Mangrove-Gebieten in Tanga und Kilva Mangroverinde abgesetzt wurde. Mit der Firma Feuerlein-Stuttgart wurde zwecks Herbeiführung der Ausbeutung der Mangrovebestände im Rufijibezirk ein Ausnutzungsvertrag geschlossen, der mit Beginn des Jahres 1909 in Kraft getreten ist. Zum Anbau der Gerberakazie haben sich fünf Ansiedler bei Wilhelmstal und in anderen Teilen des Bezirks Pangoni entschlossen. Ueber die Rentabilität der Gerberakazien-Pflanzungen lässt sich aber trotz des hohen Gerbstoffgehaltes verschiedener untersuchter Proben nichts Bestimmtes voraussagen.

Von den wissenschaftlichen ostafrikanischen Instituten schreibt das biologische landwirtschaftliche Institut Amani in seinem Bericht über Gerb- und Farbstoff liefernde Pflanzen u. a.: Von den beiden wertvollen Gerberakazien (*Acacia mollissima* und *Acacia decurrens*) sind ausgedehnte Pflanzungen vorhanden, die im allgemeinen gut stehen. Von dem die Malettorinde liefernden *Eucalyptus occidentalis* und dem die Barbatimaorinde liefernden *Stryphnodendron Barbatimao* sind bald nach dem Verpflanzen bedeutende Teile eingegangen. Die noch vorhandenen Pflanzen zeigen jedoch ein befriedigendes Wachstum.

Die Versuchsstation in Mombo berichtet, dass von Gerbstoffpflanzen *Pitheclobium dulce* in grösserer Anzahl angebaut wurde. Die Pflanzen hatten jedoch in Mombo viel unter Termiten zu leiden. Ausserdem wurde auch mit *Dividivi* (*Caesalpinia coriaria*) ein Versuch gemacht. Die jungen Pflanzen haben sich bis jetzt gut entwickelt.

Von den fiskalischen Forstverwaltungen schreibt die Verwaltung des Forstbezirktes Rufiji u. a.: Die Rindengewinnung war von keiner besonderen Bedeutung und die bisherigen finanziellen Ergebnisse im Vergleiche zu denen aus der Holznutzung haben auch nicht dazu beigetragen eine Aenderung in den bisherigen Massnahmen zu Gunsten der Rindengewinnung eintreten zu lassen. Von einem vollständigen Misserfolge war die Anlage von *Acacia*

decurrens begleitet, wobei Mangel an Regen die Ursache gewesen sein dürfte. Ebenso lässt die Kultur des Barbatimao-Baums den Erfolg noch zweifelhaft erscheinen.

In den Mangrovewaldungen des Deltas wurde mit der Verbesserung der Waldverhältnisse durch Neuanlage von Waldflächen und durch Unterbau mit besseren Holzarten fortgefahren. Im Forstbezirk Tanga ist ein Anbauversuch mit der Gerberakazie fehlgeschlagen. Die Ursache für den Misserfolg wird auch hier in der Hauptsache in zu grosser Dürre gesucht.

Die Verwaltung für den Bezirk Wilhelmstal teilt über Anbauversuche mit Gerbstoffpflanzen u. a. mit, dass die Wachsleistung von *Acacia decurrens* vorzüglich und auch der Gerbstoffgehalt ein befriedigender sei. Erfreulich entwickelt sich auch *Acacia decurrens* Var. *Mollissima*, sowie *Eucalyptus occidentalis*, dagegen scheint der Barbatimao-Baum für das dortige Klima nicht geeignet zu sein und mit der Gerberakazie weder in Bezug auf Gerbstoffgehalt noch Wachstumsleistung konkurrieren zu können.

Die Verwaltung für den Morogoro-Bajamojo berichtet, dass die Blackwattlekultur bei Morogoro besonders gelitten habe, derart dass Wiederanbau nötig wurde.

Was schliesslich den Forstbezirk Daressalam betrifft, so wurden auch dort Versuche mit Gerberakazie, *Eucalyptus*, *Barbatimao* u. s. w. gemacht. R. L.

### ***Verfahren zum Aufhellen von Leder, welches gefärbt werden soll.***

(„Ledertechnische Rundschau“, technischer Teil von „Die Lederindustrie“

[Deutsche Gerberzeitung] No. 2 und No. 4.)

Die amerikanische Fachzeitung „Shoe and Leather Reporter“ bringt ein Verfahren zum Aufhellen von vegetabilisch gegerbtem Leder unter Anwendung von Oxalsäure und Sumach nach folgender Weise:

Die gefetteten und getrockneten Leder werden für die verschiedenen Farben aussortiert. Zeigt sich hierbei, dass der Narben nicht rein ist, d. h. dass er dunkel ist oder Flecken aufweist, so ist es das beste die Leder vor dem Färben auf künstliche Art aufzuhellen. Sie werden zu diesem Zwecke zunächst in warmem Wasser aufgeweicht und dann im Walkfasse mit warmem Wasser gewalkt, bis sie vollkommen durchweicht sind. Dann bringt man eine Lösung von 3 Pfund Oxalsäure in 10 Gallonen Wasser in das Fass und fährt mit dem Walken bis zur vollständigen Aufhellung der Leder resp. bis zur vollkommenen Beseitigung der Flecken fort. Die so behandelten Leder werden dann getrocknet und nach erfolgtem Trocknen abermals in warmem Wasser aufgeweicht; man bringt hierauf 160 Stück davon ins Walkfass zurück, walkt 15 Minuten, setzt 5 Pfund Sumach zu und lässt das Fass weitere 15 Minuten laufen. Der Sumach muss vor seiner Anwendung in warmem Wasser aufgelöst werden. Um die Leder noch besser für das Färben vorzubereiten kann man dem Fassinhalt per Dutzend Felle noch 2 Unzen Weinstein zusetzen, welche vorher ebenfalls in warmem Wasser gelöst werden müssen. In diesem Falle setzt man das Walken noch 5 Minuten fort. Die Brühe wird nun abgelassen und mit dem Färben begonnen. Nach beendigter Färbung werden die Felle mit warmem Wasser abgespült und getrocknet. Man erhält auf diese Weise eine klare, tiefe und gleichmässige Farbe.

Nach einem anderen Verfahren bietet ebenfalls die Oxalsäure ein ausgezeichnetes Mittel zum Aufhellen von Leder. Die auf dem Wege der vegetabi-

lischen Gerbung hergestellten Leder werden ca. 20 Minuten in der Bleichflüssigkeit bewegt und nach dem Bleichen mit Wasser gründlich ausgewaschen. Zur Herstellung der Bleichflüssigkeit werden separat 1 Eimer Oxalsäure in 2 Gallonen Wasser und 2 Eimer Kochsalz in 4 Gallonen Wasser aufgelöst. Man kocht solange bis alles vollkommen vergangen ist. Die beiden Lösungen werden hierauf in einer Tonne mit 10 Gallonen Wasser zusammengemührt und dem ganzen soviel Wasser zugesetzt, dass man zusammen 52 Gallonen Bleichlösung erhält. Für 50 mittlere Hälfen sind 2 Eimer Bleichflüssigkeit, in 52 Gallonen Wasser aufgelöst, nötig. Zum Bleichen von 150 Pfund trockenem Leder nach einem weiteren Verfahren sind 1 Pfund Oxalsäure und 8 Unzen Zinnsalz, in einem Eimer Wasser aufgelöst, notwendig. Die getrockneten Leder werden in warmem Wasser eingeweicht, dem Wasser dann die obige Lösung zugesetzt und die Leder 20 Minuten darin behandelt. Nach dem Bleichen wird das Leder wieder gründlich gewaschen, bis alle Säure aus demselben vollkommen entfernt ist.

K. C.

### ***Gepickelte Schaffelle beim Einbadprozess.***

(„Ledertechnische Rundschau“ No. 5, technischer Teil von „Die Lederindustrie“, Jahrgang 1909.)

Die amerikanische Fachzeitung „Hide and Leather“ empfiehlt bei Anwendung des Einbadprozesses bei gepickelten Schaffellen, den Pickel vor der Gerbung gut auszuwaschen. Wie die Erfahrung lehrt, erweist sich beim Einbadprozess eine vorherige schwache Gerbung der Felle mit Alaun und Kochsalz als sehr vorteilhaft. Diese Gerbung verträgt sich jedoch nicht mit dem Pickel; man hat also doppelt Grund, das Auswaschen gepickelter Felle vor dem Einbadverfahren gründlich vorzunehmen. Zu diesem Zwecke wird geschlemmte Kreide angewendet. Nachdem die Felle gepresst und gewalkt worden sind, werden sie in eine Lösung gebracht, welche Kochsalz und Schlemmkreide enthält und der eine Kleinigkeit Borax oder Soda zugesetzt ist. Die Lösung muss soweit mit Wasser verdünnt werden, dass die Felle bequem darin bewegt werden können. Nachdem dieselben einige Zeit in der Lösung waren, werden sie in reinem Wasser ausgewaschen, um auch die Kreide und die sonstigen zurückgebliebenen Salze zu entfernen. Durch die Soda oder den Borax wird die Schwefelsäure in den Fellen neutralisiert und die Gefahr einer Schädigung derselben durch die erstere beseitigt. Ausserdem hilft das Verfahren dazu, die Felle von dem, beim Reinmachprozess zurückgebliebenen Kalk und Schmutz vollends zu befreien. Nun werden die Felle in einer Lösung von schwefelsaurer Tonerde, Mehl und Kochsalz gewalkt, bis sie die Lösung gut in sich aufgenommen haben, dann nimmt man sie heraus, schlägt sie auf einen Bock und lässt sie 1—2 Tage ablaufen. Damit sind sie für den Gerbprozess fertig. Zum Zwecke des Gerbens lässt man die Felle im Haspelgeschirr oder im Walkfass solange in der Brühe bis sie an den dicksten Teilen von derselben durchdrungen sind. Dann werden sie durch Auswaschen von aller Säure befreit, hierauf gefärbt und weiter zugerichtet. Hierbei ist es von Vorteil die Felle eine zeitlang trocken lagern zu lassen, sie zeigen sich dann beim Zurichten viel nachgiebiger, auch scheint es, dass die Farbe sich erst während des Lagerns in trockenem Zustande richtig befestigt. Endlich kommt auch das Fett im Innern des Leders durch das längere Liegen besser zur Verteilung.

K. C.

No. 349.

# Collegium.

6. III. 1909.

## The Tannage of Sole Leather with Mimosa Bark<sup>1)</sup>.

*Die Gerbung von Sohlleder mit Mimosa Rinde.*

*Le tannage du cuir à semelles avec l'écorce de Mimosa.*

By HUGH GARNER BENNETT, M. SC.

(Contribution from the Leather Industries Department of the University of Leeds.)

The advances in the knowledge of tanning which have been made in the last decade, have indicated what is the most appropriate use of many of the chief vegetable tanning materials, and laboratory experiments have shown what are the most economical methods for their employment. Indeed, it may now be safely said that the knowledge of the effect of the commoner vegetable tanning materials on the colour, weight, and general quality of sole leather made from them, is one of the greatest advantages of the British sole leather tanner over his foreign competitor. That further knowledge is desired on these questions has often been evident to the writer, by the receipt of inquiries as to the nature of the leathers produced by certain vegetable tanning materials if used alone, it being rightly thought that this knowledge will give the best guidance as to the most suitable manner of blending with other materials. The experiments here recorded were carried out by the use of mimosa bark alone, and it is hoped that the results given may be of use in this way.

It is now well recognised that the golden rule for all vegetable tannages is to start the tannage in weak infusions and afterwards to move the goods through liquors whose strength in tannin is gradually increased. The rate of increase in tanning strength must, in all cases, be sufficient to maintain an appreciable rate of penetration, for in sole leather tanning, the use of mechanical means for assisting penetration is not allowable. If, however, the rate of increase in the strength of the liquors is too great, harsh or drawn grain results, and hence it is exceedingly important to know the extent to which it is possible to quicken penetration by rapidly increasing the strength of the liquors, without producing drawn grain. This differs for every vegetable tanning material. With the so-called „astringent“ tannins (e. g., quebracho), the rate of increase in the strength of the liquors must be slow, and the infusions used in the early stages of comparatively small strength, whereas with the so-called „mellow“ tannins (e. g., gambier), distinctly stronger infusions may be used, of which the rate of increase in strength may also be greater. Hence, in the ordinary mixed tannage of sole leather, the mellow tannins are employed in the early stages and the more astringent tannins in the later stages, which method is accomplished in practice by the system of working the liquors „down the yard.“

<sup>1)</sup> Reprint, kindly sent by the author, from the Journal of the Society of Chemical Industry, Dec. 31, 1908 No. 24, Vol. XXVII.



As the tannin of mimosa bark is known to belong to the class of astringent tannins, it was thought worth while to carry out some experiments on a small scale, with the object of finding some method by which the tannins might be artificially „mellowed“, so that stronger infusions might be used with impunity and a quick penetration obtained. It has been pointed out by Procter that the presence of neutral salts in tan liquors is one of the important factors in producing mellowness, and it is now well-known that a preliminary mineral tannage materially assists the rate at which goods may be penetrated by the vegetable tannins, hence the experiments recorded below were made to investigate the effect of adding various mineral salts to tan liquor made entirely from mimosa bark. Small pieces of pelt from an ox-hide belly, measuring about 9 inches in length by 4 inches in width, were employed for this purpose, and were immersed in the tan liquors without any deliming other than a very short washing in water. These were tanned in porcelain pits of about 8 litres capacity, and in each pit the strength of the liquor was the same, and increased at the same rate. This was accomplished by pipetting into each pit, day by day, equal volumes of strong mimosa liquor. In each pit were placed 8 litres of  $N/20$  acetic acid, and in this was dissolved the salt whose influence was being investigated. The barkometer strengths of each were then taken and increased  $3^{\circ}$  by the addition of the strong stock solution. The acidity of these liquors was then determined by Procter's lime water method, and the tannage commenced by inserting the goods. The tannage lasted altogether about two months; one month in „suspenders“, increasing the strength of the liquors  $1^{\circ}$  Bkr. per day up to about  $30^{\circ}$  Bkr., and one month in „handlers“, increasing the strength of the liquors  $3^{\circ}$  Bkr. every few days until a final strength of about  $60^{\circ}$  Bkr. was obtained. The pieces were then lightly oiled with cod oil, dried out, and finished. One experiment was carried out without the addition of any salts for the sake of comparison.

Salt employed	Amount of salt in liquor per cent.	Strength in acetic acid	No. of c. c. lime water required by 10 c.c. liquor	Bkr. strength at start
—	—	$N/20$	11.4	$4^{\circ}$
Sodium acetate . . . . .	3	„	11.7	$13^{\circ}$
Calcium acetate . . . . .	3	„	9.9	$20^{\circ}$
Magnesium sulphate . . . . .	3	„	10.7	$19^{\circ}$
Sodium sulphite . . . . .	3	„	12.1	$16\frac{1}{2}^{\circ}$
„ „ . . . . .	$\frac{1}{2}$	„	11.2	$6^{\circ}$
Potash alum . . . . .	$\frac{1}{2}$	„	3.5	$5\frac{1}{2}^{\circ}$
Chrome alum . . . . .	$\frac{1}{2}$	„	12.2	$6^{\circ}$
Sodium sulphite . . . . .	$\frac{1}{2}$	$N/10$	21.4	$5\frac{1}{2}^{\circ}$
Magnesium sulphate . . . . .	$\frac{1}{2}$	„	22.2	$6\frac{1}{2}^{\circ}$
Potash alum . . . . .	$\frac{1}{2}$	„	5.7	$5\frac{1}{2}^{\circ}$

In all cases, the presence of salts caused a very distinct increase in the rate at which the pelt was struck through, a few days sufficing for all pieces except in that pit where no salts had been added. In all cases, also, when salts were employed, the pelt, after being just struck through, was extremely soft, the tannage being obviously unsuitable for sole leather. Where no salt was employed, however, the result was much firmer, and quite promising for sole leather goods. Each of the salts had also its effect upon the colour of the goods. The acetates of calcium and sodium gave a distinctly darker tinge than when no salt was used, and the chrome alum also gave a darker colour on account of the chrome absorbed. By the use of magnesium sulphate, potash alum, and sodium sulphite, however, some improvement in colour was obtained, especially in the case of the sulphite, which produced a much lighter coloured result in the early stages, but which, on the other hand, also yielded by far the softest result. When less sulphite was employed the effect both in lightening the colour and softening the goods was distinctly less. It was found, further, that the softness caused by the use of these salts could be partly eliminated by using handler liquors which contained none of the salt, but when this was done the colour of the goods rapidly became the same. In order, therefore, that the effect in improving the colour should be at a maximum, it is necessary that the salts should be in the liquors throughout the whole process. Another series of experiments was carried out in precisely the same way as described above, but with  $N/10$  acetic acid instead of  $N/20$ , with the object of discovering whether the softness resulting from the use of sodium sulphite, &c., could be prevented by the use of more acid. In this series, 0.5 per cent. of sulphite, potash alum, and magnesium sulphate were used (see table above), and it was found that, in spite of the great increase in acidity, the difficulty was only partially overcome. Furthermore, in all cases the difference in colour became less as the tannage proceeded and in the finished goods was scarcely appreciable.

From these considerations, it is clear that the employment of these salts for improving the colour of mimosa tannages is of little practical value, and that their employment for „mellowing“ the tannin, and assisting in a rapid tannage should also be marked by considerable caution, on account of their liability to give a soft result. The use of a very small amount of sodium sulphite to mellow a fresh mimosa liquor, into which green goods are to be placed, is perhaps the only opportunity where it would be wise to utilise these salts in the case of a sole leather tannage.

(To be continued.)

## Ueber Reissfestigkeitsbestimmungen bei Riemenleder.

*The determination of the breaking strain of Belting leather. —  
Sur la détermination de la force de résistance à la traction du  
cuir à courroies.*

Von Prof. Dr. JOHANNES PAESSLER.

Mitteilungen aus der Deutschen Versuchsanstalt für Lederindustrie  
zu Freiberg i. Sa.

(Fortsetzung.)

TABELLE XXV.

Fässgerbung.	Zerreissfestigkeit für 1 qmm Querschnitt in kg						Ges.-Mittel	Dehnung in Prozent						Ges.-Mittel	Wasser-gehalt o/o	Fett-gehalt o/o
	rechte	links	Hals	Schild	60	360		650	rechts	links	Hals	Schild	60			
+ × 12: ++ × 13: + × 27: ++ × 28: + × 11: ++ × 10:	2.9	2.9	3.0	2.8	2.8	2.9	3.0	2.9	2.9	3.0	3.0	3.1	3.0	3.0	3.0	3.0
	3.3	2.7	3.3	2.7	2.9	2.9	3.2	3.0	3.3	3.7	4.0	3.0	3.8	3.0	3.7	3.5
	3.1	3.1	3.6	2.6	3.0	3.0	3.4	4.1	4.7	4.5	4.3	3.7	5.1	4.5	4.4	13.0
	3.0	3.6	3.8	2.8	3.3	3.1	3.5	3.0	3.4	3.2	3.2	3.0	3.7	2.7	3.2	12.1
	2.7	2.9	2.9	2.7	2.8	2.6	3.0	2.8	3.5	3.7	3.8	3.3	3.8	3.6	3.6	15.8
Mittel (6) . .	3.02	3.15	3.35	2.82	3.03	2.92	3.30	3.1	3.8	3.7	4.0	3.4	3.5	3.8	3.7	3.7
	14.1	13.9														
Gemischte Gerbung. Bullen- häute Mittel (3) . . .	—	—	2.8	2.0	2.3	2.4	2.7	2.4	—	—	3.6	3.4	3.1	3.5	3.8	3.5
	3.2	2.9	3.3	2.8	2.9	2.8	3.3	3.0	4.7	4.4	4.5	4.6	4.1	4.9	4.6	12.9
	—	—	2.5	2.1	2.2	2.4	2.4	2.3	—	—	2.7	3.0	3.2	2.8	2.5	11.4
	—	—	2.87	2.30	2.47	2.53	2.80	2.57	—	—	3.6	3.7	3.5	3.7	3.6	16.3
	—	—														8.2
Gruben-, Gemischte u. Fässgerbung: Gesamt-Mittel (41)	2.94	2.97	3.19	2.65	2.85	2.72	3.20	2.92	38	38	40	36	35	40	39	38
	14.4	12.9														

TABELLE XXVI.

Grubengerbung.	Ausreissfestigkeit für 1 qmm Querschnitt in kg					Mittel	Dehnung bei 1 kg Belastung in Prozent					Mittel				
	rechts	links	Hals	Schüd	50		350	550	rechts	links	Hals		Schüd	50	350	550
+	1.38	1.43	1.28	1.53	1.40	1.30	1.53	1.41	23	19	20	22	20	24	19	21
+	1.65	1.55	1.60	1.53	1.55	1.73	1.53	1.60	15	16	15	15	15	18	13	15
+	1.72	1.57	1.60	1.68	1.83	1.58	1.53	1.64	17	18	18	17	18	19	15	17
+	1.65	1.58	1.52	1.72	1.60	1.58	1.68	1.62	12	13	12	14	12	13	13	13
+	1.58	1.57	1.48	1.67	1.60	1.55	1.58	1.58	16	16	15	17	15	20	13	16
+	1.68	1.60	1.65	1.63	1.70	1.68	1.55	1.64	12	12	11	14	13	13	10	12
+	1.82	1.77	1.65	1.95	1.85	1.80	1.75	1.80	12	12	11	13	11	13	12	12
+	1.67	1.78	1.68	1.77	1.83	1.68	1.68	1.73	17	16	19	15	15	19	17	17
+	1.42	1.38	1.37	1.43	1.53	1.33	1.35	1.40	14	13	12	16	12	18	11	14
+	1.60	1.56	1.62	1.53	1.58	1.50	1.65	1.58	15	17	17	15	15	18	16	16
+	1.65	1.65	1.58	1.72	1.70	1.65	1.60	1.65	11	12	10	12	11	13	10	11
+	1.53	1.45	1.38	1.60	1.35	1.53	1.60	1.49	13	15	14	13	13	15	13	14
+	1.72	1.65	1.67	1.70	1.65	1.63	1.78	1.69	12	11	10	13	11	13	11	12
+	1.45	1.55	1.48	1.52	1.58	1.43	1.50	1.50	12	14	12	14	13	15	12	13
+	1.62	1.50	1.58	1.53	1.58	1.55	1.55	1.56	11	10	10	11	11	11	10	11
+	1.32	1.40	1.38	1.33	1.38	1.40	1.30	1.36	16	14	17	13	14	17	13	15
+	1.47	1.42	1.40	1.48	1.45	1.45	1.43	1.44	10	12	11	11	10	12	10	11
+	1.58	1.48	1.47	1.60	1.55	1.40	1.65	1.53	15	14	13	16	13	17	14	14
+	1.55	1.38	1.42	1.52	1.55	1.38	1.48	1.47	11	12	11	13	11	14	10	12
Mittel (19) . . .	1.58	1.54	1.52	1.61	1.59	1.53	1.56	1.56	14	14	14	14	13	16	13	14
×	eingebraunt.	×	×	kalt geechniert.	×	×	nicht gestreckt.	+	+	+	+	nass gestreckt	+	+	+	+

× eingebrannt. | × × kalt geseimert. | + nicht gestreckt. | + + nass gestreckt.

TABELLE XXVII.

Gemischte Gerbung.	Ausreissfestigkeit für 1 qmm Querschnitt in kg							Dehnung bei 1 kg Belastung in Prozent						
	rechts			links			Mittel	rechts			links			Mittel
	50	350	550	50	350	550		50	350	550	50	350	550	
+	1.78	1.65	1.73	1.70	1.80	1.65	1.70	1.72	14	16	14	16	13	15
<	1.65	1.68	1.68	1.65	1.62	1.65	1.73	1.67	13	14	13	15	12	14
+	1.42	1.50	1.30	1.62	1.60	1.58	1.20	1.46	14	12	13	13	11	13
<	1.62	1.37	1.38	1.60	1.63	1.45	1.40	1.49	10	11	9	11	10	9
+	1.58	1.45	1.48	1.55	1.65	1.40	1.50	1.52	15	16	14	17	13	14
<	1.38	1.47	1.42	1.43	1.43	1.38	1.48	1.43	14	15	13	16	14	14
+	1.40	1.53	1.40	1.53	1.55	1.43	1.43	1.47	16	14	14	15	13	15
<	1.52	1.48	1.50	1.50	1.58	1.43	1.50	1.50	10	10	9	11	10	10
+	1.30	1.37	1.37	1.30	1.38	1.33	1.30	1.34	14	14	13	15	11	13
<	1.32	1.43	1.35	1.40	1.28	1.45	1.40	1.37	13	12	11	14	10	12
+	1.32	1.37	1.30	1.38	1.38	1.30	1.35	1.34	12	12	12	13	12	12
+	1.28	1.25	1.22	1.32	1.18	1.30	1.33	1.27	15	13	13	15	13	14
+	1.32	1.27	1.32	1.27	1.45	1.18	1.20	1.29	12	11	11	11	9	11
Mittel (13) . . .	1.45	1.44	1.42	1.48	1.50	1.42	1.43	1.45	13	13	12	14	12	13

× eingebrannt. | × × kalt geschmied. | + nicht gestreckt. | + + nass gestreckt.

TABELLE XXVIII.

Fassgerbung.	Ausreissfestigkeit für 1 qmm Querschnitt in kg								Mittel		Dehnung bei 1 kg Belastung in Prozent						Mittel
	rechts		links		Hals		Schuldr		50		350		550				
† × 12:	1.52	1.55	1.50	1.57	1.60	1.55	1.45	1.53	16	13	16	13	14	15	14	14	
† † × 13:	1.32	1.37	1.35	1.33	1.50	1.28	1.23	1.34	10	14	12	12	14	10	12	12	
† × 27:	1.35	1.28	1.33	1.30	1.30	1.33	1.33	1.32	14	16	13	17	13	19	14	15	
† † × 28:	1.33	1.50	1.37	1.47	1.33	1.43	1.50	1.42	10	10	8	12	9	13	8	10	
† × × 11:	1.13	1.20	1.17	1.17	1.23	1.20	1.08	1.17	13	13	13	12	12	15	12	13	
† † × × 10:	1.38	1.43	1.38	1.43	1.48	1.43	1.33	1.41	12	8	10	10	11	10	9	10	
Mittel (6) . . .	1.34	1.39	1.35	1.38	1.41	1.37	1.32	1.37	13	12	12	13	12	14	12	12	
Gemischte Gerbung.																	
Bullen- häute	—	—	1.63	1.80	1.75	1.80	1.60	1.72	—	—	12	17	14	17	14	15	
	1.78	1.62	1.72	1.68	1.75	1.58	1.78	1.70	16	16	14	18	15	19	15	16	
	—	—	1.27	1.23	1.10	1.45	1.20	1.25	—	—	11	14	15	12	10	12	
Mittel (3) . . .			1.54	1.37	1.53	1.61	1.53	1.58			12	16	15	16	13	14	
Gruben-, Gemischte u. Fassgerbung:																	
Gesamt-Mittel (41)	1.51	1.49	1.46	1.54	1.54	1.48	1.48	1.50	14	14	13	14	13	16	12	14	
× eingebraunt.   × × kalt geschnitten.   † nicht gestreckt.   † † nas gestreckt.																	

× eingebrannt. | × × kalt geschmiert. | † nicht gestreckt. | † † nass gestreckt.

TABELLE XXIX.

Eingebrannt:	Zerreissfestigkeit für 1 qmm Querschnitt in kg							Ges.- Mittel		Dehnung in Prozent							Ges.- Mittel		Wasser- gehalt o/o		Fett- gehalt o/o	
	rechts	links	Hals	Schul	50	350	550	Mittel	rechts	links	Hals	Schul	50	350	550	Mittel	Wasser- gehalt o/o	Fett- gehalt o/o				
Gruben gerbung (9) Gemischte Gerbg. (8) Fas gerbung (4) . . Mittel (21)	2.92	2.98	3.24	2.66	2.83	2.69	3.32	2.95	43	42	46	40	40	45	43	43	14.9	15.3				
	3.04	2.98	3.23	2.79	3.00	2.74	3.30	3.00	39	39	40	38	35	41	40	39	12.2	20.3				
	3.08	3.08	3.43	2.73	3.00	3.00	3.28	3.08	37	39	42	35	36	40	39	38	13.3	18.0				
	2.97	2.97	3.27	2.72	2.93	2.77	3.27	2.97	40	41	43	37	37	43	41	40	13.6	17.7				
Kalt geschmiert: Gruben gerbung (10) Gemischte Gerbg. (5) Fas gerbung (2) . . Mittel (17)	3.04	3.00	3.29	2.74	2.92	2.84	3.29	3.02	37	38	40	35	35	40	38	38	16.2	6.0				
	2.46	2.68	2.84	2.26	2.54	2.34	2.78	2.56	32	33	35	29	28	36	33	32	14.2	6.2				
	2.90	3.30	3.20	3.00	3.10	2.80	3.35	3.10	36	33	36	32	34	35	33	34	15.8	5.8				
	2.85	2.95	3.15	2.63	2.83	2.69	3.15	2.90	35	35	38	33	33	38	36	35	15.6	6.0				

TABELLE XXX.

Eingebrannt:	Ausreissfestigkeit für 1 qmm Querschnitt in kg										Mittel		Dehnung in Prozent										Mittel			
	rechts					links					Hals	Schul	50	350	550	rechts	links	Hals	Schul	50	350	550	rechts	links		
(Grubenerbung (9)	1.62	1.58	1.54	1.66	1.65	1.58	1.58	1.60	15	15	15	16	15	18	14	15	15	15	16	12	16	12	14	15	13	13
Gemischte Gerbg. (8)	1.54	1.52	1.49	1.57	1.61	1.50	1.50	1.53	13	14	12	14	12	16	12	13	14	12	14	12	13	12	13	13	13	13
Fasererbung (4) . .	1.38	1.43	1.39	1.42	1.43	1.40	1.38	1.40	13	13	12	14	13	14	12	13	13	13	14	13	14	12	13	13	13	13
Mittel (21)	1.55	1.53	1.49	1.58	1.59	1.51	1.51	1.54	14	14	13	15	13	16	13	14	14	14	15	13	16	13	14	14	14	14
Kalt geschmiert:																										
Grubenerbung (10)	1.55	1.50	1.50	1.55	1.54	1.49	1.55	1.53	13	13	13	13	12	15	12	13	13	13	14	11	15	12	12	13	13	13
Gemischte Gerbg. (5)	1.29	1.32	1.31	1.33	1.33	1.31	1.33	1.32	13	12	12	14	11	15	12	13	13	13	14	11	15	12	12	13	13	13
Fasererbung (2) . .	1.26	1.32	1.28	1.30	1.36	1.32	1.21	1.29	13	11	12	11	12	13	11	12	13	13	14	12	13	11	12	12	12	12
Mittel (17)	1.45	1.43	1.42	1.45	1.46	1.42	1.44	1.44	13	13	13	13	12	14	12	14	12	14	12	14	12	12	13	13	13	13

(Schluss folgt.)

No. 350.

# Collegium.

13. III. 1909.

## The Tannage of Sole Leather with Mimosa Bark.

*Die Gerbung von Sohlleder mit Mimosa Rinde.*

*Le tannage du cuir à semelles avec l'écorce de Mimosa.*

By HUGH GARNER BENNETT, M. SC.

(Contribution from the Leather Industries Department of the University of Leeds.)

(Continued.)

The results of the determination of the acidity of these liquors before use is also somewhat instructive as showing the effect of these salts on results obtained by Procter's lime water method. As saturated lime water is slightly weaker than  $N/10$ , it was to be expected that rather more than 10 c. c. would be required to give a permanent turbidity with 10 c. c. of the liquor, and although this is usually the case, a curious anomaly occurs in the presence of potash alum, in which case a turbidity is obtained long before the acid present is neutralised. It has recently been shown (Collegium, 1908, 357) that tannin in the presence of sodium sulphate is an extremely sensitive reagent for the determination of aluminium salts, by the formation of a colloidal precipitate, and it may be that the turbidity here obtained is due to the precipitation of a similar compound.

The strong mimosa liquor used for strengthening the tanning liquors in the above experiments was obtained by leaching the mimosa bark in a battery of experimental leaches, consisting of six cylindrical copper vessels fitted together on the press leach system. The bark used was ordinary Natal bark, which, on analysis, gave the following results: — Tannin, 37.0 per cent.; soluble non-tannins, 9.5 per cent.; insoluble, 42.1 per cent.; water, 11.4 per cent. Each leach vessel was filled with bark, and hot water was poured on to the first of the series from time to time, to press the liquor forward into the other leaches, which were filled at the rate of one per day. When all were full, the barkometer strengths of the liquors in each were taken, and found to be as follows: —

(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)
0°	2°	2°	7°	18°	50°

This shows how very rapidly the bark yields up its tannin to water, and hence permits the preparation of exceedingly strong liquors by leaching only. It was found that by continuing to press round over fresh material, it was possible to obtain with comparative ease liquors varying between 130° and 170° Bkr., and liquors obtained in this way were employed in the experiments recorded above. This point is of obvious practical importance, both to manufacturers of mimosa bark extract and to tanners who employ any considerable proportion of the bark. In spite of the apparent ease with which the material „spends“ in leaching, however, it is an extremely curious fact of



considerable economical significance, that the apparently spent bark still contains appreciable quantities of tannin, which can only be leached out with some difficulty. This is well illustrated in the spent tan from the hot water leach (vessel (1)), in the experiment recorded above, which would appear to be completely exhausted when judged by the strengths of the three weakest liquors, but which, on analysis, yielded the following results: —

Analysis of spent tan		Staded on original material
	per cent.	per cent.
Tannin . . . . .	5.8	2.6
Soluble non-tannins . . . .	1.0	0.5
Insoluble . . . . .	93.2	42.1
Water . . . . .	0.0	11.4
		Leached out 43.4
	100.0	100.0

The author now carried out a practical investigation in the experimental tannery on the manufacture of sole leather by means of this same bark. As the liquors had to be made up as required from fresh leach liquor, it was necessary to commence the tannage with very weak infusions just as in the laboratory experiments, but some mellowness was imparted by the addition of  $\frac{1}{2}$  per cent. and  $\frac{1}{8}$  per cent. of sodium sulphite to the first and second suspenders respectively when they were first made up. There was nevertheless in each of the packs taken through a tendency to draw grain, especially in the offal, and contrary to what might be expected, the liquors did not seem to mellow in the slightest by passing goods through them. In an ordinary mixed tannage the astringent tannins are in preference absorbed by the hides, and hence as goods pass through, the liquors become increasingly mellow; the fact that this does not happen with a pure mimosa tannage seems to indicate that mimosa bark contains only astringent tannins, and perhaps even only one chemical individual.

It also became evident that the pure mimosa liquors had little or no „souring“ properties, i. e., that the material had a very small capacity for producing organic acids by the fermentation of the sugary matters naturally associated with the bark. These acids swell the fibres and thus act in the opposite direction to the astringent tannins, so that it is important to have the correct ratio of acid to tan throughout the whole of the tanyard liquors. It was found that although the early liquors in the mimosa tannage were somewhat weak in tan, the great astringency of the mimosa tannin caused the necessity for an acidity appreciably greater than is now commonly found in the sole leather yards of this country, and as these acids were not developed in the liquors by natural fermentation, it was found necessary to add acid to tan liquors throughout the whole process. A laboratory experiment showed that if acid be used to the requisite extent in the early stages and the goods be placed in stronger liquors which had not been artificially acidified, the leather soon became quite soft and flexible and quite unsuitable for sole purposes. Hence in the practical work acid was added to every tanning

liquor. A good quality acetic acid was used for this purpose until the strength of the liquors in acid ranged from N/25 up to N/10 approximately. The necessity of this addition of acid is a serious disadvantage of the material and makes it quite out of the question to use mimosa bark alone when tanning on a large scale. It is probable that myrobalans would form an exceedingly good blend with mimosa, not only on account of its souring qualities, but also on account of its comparative mellowness and its beneficial effect on colour.

The tannage given by the author to the goods in this case was with mimosa bark only, and lasted about three months. The process is specified in the following table:—

Nature of liquor	Time in each	Barkometer strength	No. of c.c. lime water required by 10 c.c. liquor
1st suspender . . . . .	3 days	6°	10
2nd „ . . . . .	3 „	10°	11
3rd „ . . . . .	3 „	15°	12
1st handler . . . . .	7 „	22°	13
2nd „ . . . . .	10 „	27°	14
3rd „ . . . . .	14 „	32°	15
1st layer . . . . .	1 week	50°	16
2nd „ . . . . .	2 weeks	60°	20
3rd „ . . . . .	3 „	70°	22

On coming from the last layer the goods were drained overnight, scoured, oiled, sammed, pinned by hand, lightly rolled, dried further, heavily rolled, and dried out. They were finally brushed by machine.

The resulting leather was firm and of good quality, and considering the red colour of the bark and of the liquors which are yielded from it, the colour of the goods was remarkably light, being only slightly pink. This pink can be partly eliminated by bleaching with sulphuric acid, but soon returns if the goods are exposed to light. An analysis of the finished leather gave the following results: — Hide substance, 34.5 per cent.; tannin and organic matter, 51.2 per cent.; ash, 0.3 per cent.; moisture, 14.0 per cent. As would be expected from this analysis, the weights obtained were also good; one butt, for example, gave a pelt weight of 28 lb. and a leather weight of 20 lb., which is a yield of 71.4 per cent.

The thanks of the author are due to Prof. H. R. Procter for suggesting this investigation and for much helpful criticism and advice during its execution.

## Ueber Reissfestigkeitsbestimmungen bei Riemenleder.

*The determination of the breaking strain of Belting leather. — Sur la détermination de la force de résistance à la traction du cuir à courroies.*

Von Prof. Dr. JOHANNES PAESSLER.

Mitteilungen aus der Deutschen Versuchsanstalt für Lederindustrie zu Freiberg i. Sa.

(Schluss.)

TABELLE XXXI.

Gerbungserg.		Zerreiße- festigkeit für 1 qmm										(Ges.- Mittel)		Dehnung in Prozent										(Ges.- Mittel)		Wasser- gehalt		Fett- gehalt									
		Querschnitt in kg																																			
		rechts	links	Hals	Schuldr.	50	350	550			rechts	links	Hals	Schuldr.	50	350	550			rechts	links	Hals	Schuldr.	50	350	550			rechts	links	Hals	Schuldr.	50	350	550		
Nicht gestreckt	1:	2.6	2.7	2.9	2.4	2.5	2.5	3.0	2.7	2.7	56	48	58	46	45	56	56	56	52	14.9	17.0																
	8:	2.9	2.6	2.8	2.7	2.5	2.7	3.0	2.7	2.7	48	45	49	45	46	51	45	47	16.0	8.7																	
	19:	3.0	2.9	3.4	2.5	2.9	2.8	3.2	3.0	3.0	45	45	49	41	42	50	43	45	14.7	16.8																	
	23:	2.8	3.1	3.3	2.5	2.7	2.4	3.6	2.9	2.9	35	38	37	36	33	40	37	37	15.8	9.6																	
	7:	2.6	2.7	2.8	2.6	2.5	2.6	2.9	2.7	2.7	40	46	47	39	36	49	44	43	16.5	4.0																	
	17:	2.8	2.6	2.8	2.6	2.8	2.6	2.7	2.7	2.7	35	37	37	34	34	38	36	36	16.5	5.8																	
	32:	2.8	2.9	3.2	2.5	2.7	2.7	3.2	2.9	2.9	34	40	39	35	35	40	36	37	16.5	5.8																	
	34:	2.8	3.2	2.9	3.0	2.8	2.9	3.2	3.0	3.0	42	43	48	37	39	47	41	42	16.0	4.0																	
	24:	3.3	3.4	3.8	2.9	3.3	3.2	3.6	3.3	3.3	48	45	48	45	41	51	48	47	15.0	12.8																	
	Mittel (9)	2.84	2.90	3.10	2.63	2.74	2.71	3.16	2.88	2.88	43	43	46	40	39	47	43	43	33	12.8	9.3																
Gestreckt	2:	2.8	2.7	3.0	2.6	2.7	2.4	3.3	2.8	2.8	41	42	46	38	41	42	42	42	14.7	16.0																	
	9:	3.2	3.1	3.4	2.9	3.0	2.9	3.4	3.1	3.1	39	39	39	39	36	39	43	39	15.1	10.3																	
	20:	3.3	3.6	3.9	3.0	3.0	3.2	4.1	3.4	3.4	39	40	40	39	39	41	39	40	15.3	12.1																	
	6:	3.1	2.9	3.4	2.7	3.0	3.0	3.1	3.0	3.0	33	35	34	33	34	37	30	34	16.6	3.5																	
	18:	3.3	3.4	3.7	2.9	3.1	3.1	3.8	3.3	3.3	39	37	39	37	35	40	39	38	17.6	5.8																	
	31:	3.2	3.1	3.6	2.7	2.9	2.8	3.6	3.1	3.1	36	28	34	30	32	31	33	32	16.3	6.1																	
	33:	3.4	3.0	3.3	3.0	3.1	2.8	3.6	3.2	3.2	34	33	37	31	30	34	38	34	16.4	4.8																	
	24:	3.1	2.8	3.4	2.5	3.0	2.7	3.2	3.0	3.0	33	32	35	30	30	36	31	32	14.9	6.9																	
	Mittel (8)	3.18	3.08	3.46	2.79	2.98	2.86	3.51	3.12	3.12	37	36	38	35	35	38	37	36	15.9	8.3																	

TABELLE XXXII.

Gemischte Gerbg.	Zerreissfestigkeit für 1 qmm Querschnitt in kg						Ges.-Mittel	Dehnung in Prozent						Ges.-Mittel	Wasser-gehalt o/o	Fett-gehalt o/o	
	links			rechts				Hals	Schild	50	350	500					
	rechts	links	Hals	Schild	50	350							500				
Nicht gestreckt																	
15:	3.1	2.9	3.0	3.0	3.2	2.5	3.4	3.0	44	46	42	47	40	48	46	45	20.8
30:	2.8	3.1	3.1	2.8	2.8	2.8	3.2	2.9	39	38	39	38	33	41	42	38	25.2
5:	3.0	2.8	3.1	2.7	2.9	2.7	3.1	2.9	43	43	43	43	39	48	43	43	12.5
36: hell	2.8	2.9	3.0	2.7	2.7	2.5	3.3	2.8	43	41	43	41	36	44	46	42	19.2
3:	2.2	2.8	2.8	2.2	2.5	2.2	2.8	2.5	32	35	37	31	29	38	35	34	5.1
35: dunkel	2.4	2.4	2.7	2.0	2.5	2.2	2.4	2.4	34	31	36	29	33	34	31	33	6.1
Mittel (6)	2.72	2.82	2.95	2.57	2.77	2.48	3.03	2.75	39	39	40	38	35	42	41	39	14.8
Gestreckt																	
16:	2.9	2.6	3.1	2.4	2.7	2.6	3.0	2.8	37	37	41	33	31	38	41	37	21.1
29:	3.4	3.2	3.6	3.0	3.6	3.0	3.3	3.3	33	33	34	32	33	34	32	33	24.2
35: hell	3.3	3.3	3.5	3.0	3.3	3.0	3.6	3.3	33	32	33	32	33	33	31	32	18.4
4:	2.3	2.8	2.9	2.2	2.4	2.4	2.8	2.5	29	33	34	29	24	33	36	31	6.7
26:	2.7	2.7	3.0	2.4	2.5	2.5	3.1	2.7	33	33	36	29	30	37	31	33	7.3
36: dunkel	2.7	2.7	2.8	2.5	2.8	2.4	2.8	2.7	30	32	32	30	26	36	32	31	5.9
Mittel (6)	2.88	2.88	3.15	2.58	2.88	2.65	3.10	2.88	33	33	35	31	30	35	34	33	13.9

TABELLE XXXIII.

Färbung.	ZerreiBfestigkeit für 1 qmm Querschnitt in kg										Ges.- Mittel	Dehnung in Prozent										Ges.- Mittel	Wasser- gehalt %	Fett- gehalt %			
	rechts		links		Hals		Schuldr		50			350		650		rechts		links		Hals					Schuldr		50
Nicht gestreckt	12:	2.9	2.9	3.0	2.8	2.8	2.9	3.0	2.9	3.0	2.9	45	39	49	35	38	43	45	42	13.8	14.2						
	27:	3.1	3.1	3.6	2.6	3.0	3.0	3.4	3.1	41	47	45	43	37	51	45	44	13.0	20.3								
	11:	2.7	2.9	2.9	2.7	2.8	2.6	3.0	2.8	35	37	38	33	33	38	36	36	15.8	5.5								
	Mittel (3)	2.90	2.97	3.17	2.70	2.87	2.83	3.13	2.93	40	41	43	37	36	43	42	40	14.2	13.3								
Gestreckt	13:	3.3	2.7	3.3	2.7	2.9	2.9	3.2	3.0	33	37	40	30	38	30	37	35	14.3	14.9								
	28:	3.0	3.6	3.8	2.8	3.3	3.1	3.5	3.3	30	34	32	32	30	37	27	32	12.1	22.5								
	10:	3.1	3.7	3.5	3.3	3.4	3.0	3.7	3.4	36	28	33	31	35	31	30	32	15.7	6.1								
	Mittel (3)	3.13	3.33	3.53	2.93	3.20	3.00	3.47	3.23	33	33	35	31	34	33	31	33	14.0	14.5								
Gruben-,Gemischte u. FäBgerbung. Mittel:																											
	Nicht gestreckt (18)	2.81	2.88	3.06	2.62	2.77	2.66	3.11	2.84	41	41	44	39	37	45	42	41	14.5	11.8								
	Gestreckt (17)	3.05	3.05	3.36	2.74	3.00	2.81	3.36	3.05	35	34	36	33	23	36	35	35	14.6	11.4								

TABELLE XXXIV.

Grubengerbung.	Ausreissfestigkeit für 1 qmm Querschnitt in kg							Mittel							Dehnung bei 1 kg Belastung in Prozent							Mittel
	Mittel							Mittel							Mittel							
	rechts	links	Hals	Schild	50	350	550	rechts	links	Hals	Schild	50	350	550	rechts	links	Hals	Schild	50	350	550	
Nicht gestreckt																						
1:	1.38	1.43	1.28	1.53	1.40	1.30	1.53	1.41	23	19	20	22	20	24	19	21						
8:	1.73	1.57	1.60	1.68	1.83	1.58	1.53	1.64	17	18	18	17	18	19	15	17						
19:	1.58	1.57	1.48	1.67	1.60	1.55	1.58	1.58	16	16	15	17	15	20	13	16						
23:	1.42	1.38	1.37	1.43	1.53	1.33	1.35	1.40	14	13	12	16	12	18	11	14						
7:	1.60	1.56	1.62	1.53	1.58	1.50	1.65	1.58	15	17	17	15	15	18	16	16						
17:	1.53	1.45	1.38	1.60	1.35	1.53	1.60	1.49	13	15	14	13	13	15	13	14						
32:	1.45	1.55	1.48	1.52	1.58	1.43	1.50	1.50	12	14	12	14	13	15	12	13						
34:	1.32	1.40	1.38	1.33	1.38	1.40	1.30	1.36	16	14	17	13	14	17	13	15						
24:	1.58	1.48	1.47	1.60	1.55	1.40	1.65	1.53	15	14	13	16	13	17	14	14						
Mittel (9)	1.51	1.49	1.45	1.54	1.53	1.45	1.52	1.50	16	16	15	16	15	18	14	16						
Gestreckt																						
2:	1.65	1.55	1.60	1.60	1.55	1.73	1.53	1.60	15	16	15	15	15	18	13	15						
9:	1.65	1.58	1.52	1.72	1.60	1.58	1.68	1.62	12	13	12	14	12	13	13	13						
20:	1.68	1.60	1.65	1.63	1.70	1.68	1.55	1.64	12	12	11	14	13	13	10	12						
6:	1.65	1.65	1.58	1.72	1.70	1.65	1.60	1.65	11	12	10	12	11	13	10	11						
18:	1.72	1.65	1.67	1.70	1.65	1.63	1.78	1.69	12	11	10	13	11	13	11	12						
31:	1.62	1.50	1.58	1.53	1.58	1.55	1.55	1.56	11	10	10	11	11	11	10	11						
33:	1.47	1.42	1.40	1.48	1.45	1.45	1.43	1.44	10	12	11	11	10	12	10	11						
24:	1.55	1.38	1.42	1.52	1.55	1.38	1.48	1.47	11	12	11	13	11	14	10	12						
Mittel (8)	1.62	1.54	1.55	1.61	1.60	1.58	1.58	1.58	12	12	11	13	12	13	12	12						

TABELLE XXXV.

Gemischte Gerbg.	Ausreissfestigkeit für 1 qmm Querschnitt in kg										Mittel	Dehnung bei 1 kg Belastung in Prozent										Mittel								
	rechts		links		Hals		Schulld		50			350		550		rechts		links		Hals			Schulld		50		350		550	
Nicht gestreckt																														
15:	1.78	1.65	1.73	1.70	1.80	1.65	1.70	1.72	14	16	14	16	14	16	13	20	13	15	14	16	14	16	13	20	13	15	14	16	13	
30:	1.42	1.50	1.30	1.62	1.60	1.58	1.20	1.46	14	12	13	13	11	15	11	15	13	18	13	15	14	14	13	15	14	15	13	18	13	
5:	1.58	1.45	1.48	1.55	1.65	1.40	1.50	1.52	15	16	14	14	17	13	13	19	14	15	15	14	15	14	15	14	15	15	14	15	14	
36: hell	1.40	1.53	1.40	1.53	1.55	1.43	1.43	1.47	16	14	14	14	15	13	13	18	14	14	15	14	15	14	14	15	14	15	14	15	14	
3:	1.30	1.37	1.37	1.30	1.38	1.33	1.30	1.34	14	14	13	13	15	11	11	18	13	13	14	14	14	13	13	14	14	14	14	14	13	
35: dunkel	1.28	1.25	1.22	1.32	1.18	1.30	1.33	1.27	15	13	13	13	15	13	13	16	13	13	14	14	14	13	13	14	14	14	14	13	14	
Mittel (6)	1.46	1.47	1.42	1.50	1.53	1.45	1.41	1.46	15	14	14	14	15	12	12	18	13	13	14	14	14	13	13	14	14	14	14	14	13	
Gestreckt																														
16:	1.65	1.68	1.68	1.65	1.62	1.65	1.73	1.67	13	14	13	13	15	12	15	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14	
29:	1.62	1.37	1.38	1.60	1.63	1.45	1.40	1.49	10	11	9	11	10	11	10	11	9	10	10	10	10	9	10	10	10	10	10	10	10	
35: hell	1.52	1.48	1.50	1.50	1.58	1.43	1.50	1.50	10	10	9	11	10	10	10	12	9	10	10	10	10	9	10	10	10	10	10	10	10	
4:	1.32	1.43	1.35	1.40	1.28	1.45	1.40	1.37	13	12	11	14	10	14	10	14	13	12	12	12	12	13	13	12	12	12	12	12	12	
26:	1.32	1.37	1.30	1.38	1.38	1.30	1.35	1.34	12	12	12	12	13	12	12	15	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	
36: dunkel	1.32	1.27	1.32	1.27	1.45	1.18	1.25	1.29	12	11	11	11	9	9	9	13	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	11	
Mittel (6)	1.46	1.43	1.42	1.47	1.49	1.41	1.44	1.44	12	12	12	11	13	11	13	13	11	12	12	12	12	11	12	12	12	12	12	12	12	

TABELLE XXXVI.

Fasgerbung.	Ausreissfestigkeit für 1 qmm Querschnitt in kg						Dehnung bei 1 kg Belastung in Prozent						Mittel		
	Mittel														
	rechts	links	Hals	Schild	50	350	550	rechts	links	Hals	Schild	50		350	550
<b>Nicht gestreckt</b>															
12:	1.52	1.55	1.50	1.57	1.60	1.55	1.45	16	13	16	13	14	15	14	14
27:	1.35	1.28	1.33	1.30	1.30	1.33	1.33	14	16	13	17	13	19	14	15
11:	1.13	1.20	1.17	1.17	1.23	1.20	1.08	13	13	13	12	12	15	12	13
Mittel (3)	1.33	1.34	1.33	1.35	1.38	1.36	1.29	14	14	14	14	13	16	13	14
<b>Gestreckt</b>															
13:	1.32	1.37	1.35	1.33	1.50	1.28	1.23	10	14	12	12	14	10	12	12
19:	1.33	1.50	1.37	1.47	1.33	1.43	1.50	10	10	8	12	9	13	8	10
10:	1.38	1.43	1.38	1.43	1.48	1.43	1.33	12	8	10	10	11	10	9	10
Mittel (3)	1.34	1.43	1.37	1.41	1.44	1.38	1.35	11	11	10	11	11	11	10	11
<b>Gruben-, Gemischte u. Fassgerbung.</b>															
Mittel:															
Nicht gestreckt (18)	1.46	1.46	1.42	1.50	1.51	1.44	1.45	15	15	15	15	14	18	14	15
Gestreckt (17)	1.52	1.48	1.47	1.52	1.53	1.49	1.49	12	12	11	12	11	13	11	12



Extracts from            Auszüge aus anderen            Extraits  
other Journals:            Zeitschriften:            d'autres journaux:

*Ueber die Auslaugung von Gerbmateriatlen und die Ueberwachung von Extraktionsbetrieben.*

Von Dr. Hans Franke. (Magyar Bőripar No. 2 und No 3, Januar 1909.)

Die Kontrolle des Extraktionsbetriebes beschränkt sich in den Gerbereien auf die Untersuchung der ausgelaugten Gerbmateriatlen. Man nimmt im allgemeinen an, dass ein grösserer oder geringerer Gehalt an gerbender Substanz erkennen lässt, ob die Anlage richtig arbeitet. Wäre also der Endzweck der Extraktion nur, gerbstofffreie Lohe zu erhalten, so würde allerdings genügen die ausgelaugte Lohe auf Gerbstoff zu prüfen und unser ganzes Streben müsste sich darauf richten, mit allen uns zu Gebote stehenden technischen Mitteln den Gerbstoff möglichst gründlich aus der Lohe herauszubringen. Durch die Extraktion soll jedoch eine Brühe erhalten werden, die den Gerbstoff, der in den Gerbmateriatlen eingekauft wurde, so vollständig als nur eben angängig gelöst enthält. Wir werden im folgenden sehen, dass bei einer Extraktion, die die eben angeführte Brühe liefern soll, die Temperatur eine grosse Rolle spielt, was in den chemischen Eigenschaften der Gerbstoffe begründet ist.

Die gerbende Substanz der Eichenrinde besteht im wesentlichen aus zwei Bestandteilen, erstens einem leicht löslichen, weissen Stoff, der vom Wasser vollständig aufgenommen wird — der „Eichenrindengerbsäure“ — und ferner einer stark gefärbten braunroten Masse, dem sog. „Eichenphlobaphen“, d. h. Eichenrindenfarbstoff. Der Farbstoff an sich ist in Wasser von gewöhnlicher Temperatur fast unlöslich; bringt man ihn hingegen mit einer Lösung der erstgenannten Eichenrindengerbsäure zusammen, so nimmt die Lösung ziemlich erhebliche Mengen von Farbstoff auf. Die Eichenlohrbrühen enthalten stets gelöstes Phlobaphen, welches auch bewirkt, dass das Leder während der Gerbung zugleich seine charakteristische Färbung annimmt. Bemerkenswert ist jedoch, dass die Löslichkeit des Phlobaphens nur eine teilweise ist; der Rest setzt sich als Schlamm ab.

J. Löwe hat die Eichenrindengerbsäure genauer auf ihre chemischen Eigenschaften untersucht. Von diesen ist für uns besonders wichtig, dass die in Wasser gelöste reine, weisse Eichenrindengerbsäure durch Erhitzen unter Druck auf Temperatur über 100° allmählich in eine braunrote Substanz übergeht, die dem natürlichen Eichenphlobaphen nicht nur ähnlich, sondern nach Löwe sogar mit ihm identisch ist. Wo also vorher ein leicht löslicher, schön hell gefärbter Gerbstoff vorhanden war, findet sich nun nach dem Erhitzen unter Druck eine braungefärbte, schwer lösliche Substanz vor. Es folgt hieraus, dass ein Erhitzen unter Druck auch bei der Extraktion von Eichenrinde einen unvermeidlichen Verlust von löslichem Gerbstoff und eine Vermehrung der unlöslichen, zugleich stärker gefärbten Stoffe zur Folge haben muss. Die Versuche Löwes haben in der Praxis auch wirklich Bestätigung gefunden. Es wurde Eichenrinde bei verschiedenem Druck extrahiert, und es zeigt sich bei diesen Versuchen, dass bei 100° — entsprechend einem Druck von 1 Atmosphäre — eine Ausbeute von 11 Prozent Gerbstoff erzielt wurde, während bei 121° entsprechend einem Druck von 2 Atmosphären nur 8 Prozent Gerbstoff erhalten werden konnten. Trotzdem wird die Auslaugung an sich bei dem

zweiten Versuch eine gründlichere gewesen sein als beim ersten, das ausgelaugte Material wird unzweifelhaft einen geringen Rückstand an gerbender Substanz enthalten haben. Die Kontrolle des Extraktionsbetriebes, die sich also nur darauf beschränken würde, den Gehalt an Gerbstoff im Extraktionsrückstand festzustellen, müsste in diesem Falle als völlig unzureichend angesehen werden.

Fichtenrinde zeigt bei der Extraktion ähnliches Verhalten.

Besonders lehrreich sind Extraktionsversuche, die mit Myrobalanen angestellt wurden. Da das Zermahlen dieser harten Früchte sehr schwierig ist, wurde die Auslaugung des unzerkleinerten Gerbmateriels versucht. Man kochte zu dem Zweck die Früchte mehrere Mal mit Wasser recht gründlich — aber ohne Druck — aus, und es zeigte sich, dass der nur noch geringe Gerbstoffgehalt nach dem dritten Kochen nur unwesentlich weiter abgenommen hatte. Es schien danach ratsam die Myrobalanen so zu extrahieren, wie man sie bezieht. Bald stellte sich indessen heraus, dass durch das intensive Kochen der Gerbstoff ganz erhebliche Zersetzungen erfahren hatte und dass die Verluste, die dabei auftraten, keineswegs so gering waren, dass sie durch den Fortfall der Mahlarbeit ausgeglichen wurden. Wir sehen hieraus, dass bei der Extraktion die Temperatur die grösste Rolle spielt. Erwärmen wir nicht stark genug, so hat dies einen grossen Rückstand an brauchbarem Gerbstoff im ausgelaugten Material zur Folge. Ein zu starkes Erhitzen — in vielen Fällen schon bis zur Kochtemperatur — kann mit grösster Leichtigkeit eine Zerstörung des Gerbstoffes bewirken.

Die Prüfung der ausgelaugten Lohc belehrt uns darüber, ob die Temperatur zu niedrig war; es müsste sich dann ein grösserer Gehalt an Gerbstoff feststellen lassen. Findet sich bei dieser Untersuchung ein im technischen Sinne nur unbedeutender Gehalt an Gerbstoff vor, so ist nicht ausgeschlossen, dass die Temperatur zu hoch war und eine Gerbstoffzersetzung stattgefunden hat. Als Beispiel hiefür ist die Extraktion der Myrobalanen angeführt.

Zur Erreichung einer zweckmässigen Betriebskontrolle sollte meines Erachtens von seiten der Gerbereien mehr Wert gelegt werden auf die Prüfung der Gerbbriihe. Eine blossc Feststellung der Baumgrade genügt hier natürlich nicht, da keineswegs der Gerbstoffgehalt allein die Dichte einer Briihe oder eines Extraktes beeinflusst, sondern auch der Gehalt an Nichtgerbstoffen eine bedeutende Rolle spielt. Die Kenntnis der Briihenzusammensetzung allein genügt jedoch nicht. Um zu wissen, ob der Gerbstoff aus der Lohc völlig und unverändert in die Briihe gelangt ist, müssen wir zunächst eine einfache Rechnung ausführen, die uns über die Gerbstoffmenge zu belehren hat, die aus einem bestimmten Quantum auszulau genden Materials gewonnen werden kann, bzw. die wir zu gewinnen trachten. Diese rechnerisch gefundene Gerbstoffmenge muss sich — sofern die Extraktion richtig arbeitet — fast genau in der Briihe wieder finden lassen. Um das nachprüfen zu können, müssen wir weiterhin uns darüber im Klaren sein, welche Briihemenge wir überhaupt bei der Extraktion gewinnen. Man lässt dazu die Briihe, bevor man sie an ihren eigenen Bestimmungsort fliessen lässt einen Messbottich passieren, der unter Umständen gleichzeitig als Klärgefäss dienen kann. Auf diese Weise kann man zunächst die gesamte Briihemenge erfahren, die man in einem bestimmten Zeitraum erhält. Die Briihe selbst muss nunmehr analysiert werden, aus dem Gerbstoffgehalt von 100 ccm Briihe kann man danach mit Leichtigkeit finden,

wieviel Gerbstoff in der Gesamtmenge enthalten ist. Das Resultat muss annähernd übereinstimmen mit dem Gerbstoffquantum, welches das in der gleichen Zeit extrahierte Gerbmateriel zu liefern imstande ist. Nimmt man derartige orientierende Versuche in grösseren Zeiträumen vor, dann lässt sich das günstigste Arbeitsverfahren für einen grösseren Posten Gerbmateriel ein für allemal feststellen.

K. C.

### *Casein and its application.*

F. W. Richardson. (J. Soc. Dyers and Col., 1909, 25, 4—8.)

The use of casein, as a finish for smooth and brilliant surface leather is found to be cleaner and costs only about one fifth of that of albumen.

H. Br.

### *A note on the present position and future prospects of the Cutch trade in Burma.*

R. S. Troup. (Indian Forest Records, 1908, 1, [III].)

Burma cutch is obtained by the extraction with water of the heartwood of *Acacia catechu*, and concentrating the liquor until it sets on cooling. The valuable constituents are the tannin and catechin. Its quality and value have seriously decreased during recent years, the following reason being assigned for this decline. 1) The use of artificial dyestuffs have almost superseded it as a dyeing material, now only being used for preserving fishing nets and sails. 2) Inferior qualities have been replaced by cheaper mangrove cutches, made from barks of *Ceriops Candolleana* and *Rhizophora*. Mangrove cutches are soluble in cold water and contain no catechin; they do not give the general tests for cutches. 3) Its frequent adulteration in times past materially damaged the trade. Adulteration is not often practised now, but the material occasionally contains too high a per centage of moisture.

H. Br.

### *Colouring matters in connection with Sole leather.*

H. G. Crockett. (J. Soc. Dyers and Color. 1909, 25, 8—10.)

The colour of sole leather seems to be almost, if not entirely, as important as its wearing quality. This is probably due to the excellent character of the old fashioned British Oak leather which appears to have established a standard colour for sole leather, even to day the highest point of excellence seems to be the reddish-fawn of this particular tannage. Leather derives its colour from the natural colouring matter contained in the bark, which is different for each material used. The colour of the leather is preserved during drying by the exercise of great care, thus avoiding dark edges and stains. When dark coloured materials have been used for tanning, some method has to be adopted to lighten the colour, this is effected by giving the leather a final bath of sumac or myrobs; or if this is not sufficient an artificial bleaching is given. In very heavy common varieties of sole leather the desired effect is produced by the application of a mixture of pigment colours, or even anatto or aniline dyes are resorted to which help to level the natural shade of the leather. „Surface“ finished leather however is always detected by cutting, the edges of the cut being different in colour to the surface. Many firms now make a speciality of these finishes which are mainly composed of mineral compounds and include a great variety of colours.

H. Br.

No. 351.

# Collegium.

27. III. 1909.

## Zuckerartige Stoffe des Eichenholzextraktes.

*Sugar-like substances in oakwood-extracts. — Matières sucrées de l'extrait de bois de chêne.*

Von JAN JEDLIČKA.

Bei der Redaktion eingelaufen am 25. II. 1909.

08. II.  
12/12

In der mir zugänglichen Literatur fand ich über das obige Thema die Bestimmungen der Monosacchariden durch Reduktion der Fehlingschen Lösung in von Gerbstoff befreiten Extraktlösungen nach der von Schröder und seinen Mitarbeitern angewandten Methode. (Schröder, Barthel, Schmitz-Dumont, Dinglers Polyt. Journal, Bd. 293, S. 229 u. f.). Angaben über etwa vorhandene Polysaccharide und über die Qualität der gegenwärtigen Zuckerarten habe ich nicht gefunden. Nur Böttlinger (Liebigs Annalen, Bd. 259, S. 132) hat versucht Osazone direkt aus dem Eichenholzextrakt darzustellen, es ist ihm aber nicht gelungen selbe näher zu charakterisieren.

Fast ebenso arm ist die Literatur der zuckerartigen Stoffe der anderen Gerbmaterien und doch hat diese Frage eine ziemlich grosse, nicht zu unterschätzende Wichtigkeit. Abgesehen von der natürlichen Neugier, die Materialien mit denen man tagtäglich arbeitet und welche einen bedeutenden Faktor des Welthandels bilden, besser in ihren Bestandteilen kennen zu lernen, hat diese Kenntnis der Zuckerarten auch einen praktischen Wert. Sie lernt den Gerber die Säurebildner beim Gerbprozess näher kennen, sie kann weiter als Beitrag zur Unterscheidung der einzelnen Gerbmaterien dienen, da höchstwahrscheinlich die Qualität und Menge der den Gerbstoff begleitenden Zucker bei verschiedenen Produkten eine verschiedene sein wird.

Nur müsste man das Studium der Zuckerarten auf alle wichtigeren Gerbstoffe ausdehnen um bestimmte Konsequenzen daraus ziehen zu können. Leider ist dies für einen einzelnen in der Praxis stehenden Chemiker aus Mangel an Zeit eine unausführbare Aufgabe und sollten da besonders die wissenschaftlichen Institute, sowie einzelne Herrn Kollegen der Extraktbranche vielleicht jeder für seinen Artikel mitwirken.

Deshalb habe ich diese Arbeit etwas ausführlicher gehalten, um denjenigen Herrn Kollegen die sich bisher nicht praktisch mit der Zuckerchemie befasst haben, die Lösung verschiedener Nebenfragen, die da auftauchen, zu ersparen. Einem Zuckerchemiker dürfte da vielleicht manches als selbstverständlich und überflüssig erscheinen. — Das berühmte Werk: Lippmann, „Chemie der Zuckerarten“ hat mir hier am Lande die ganze Literatur ersetzt.

## I. Das Reduktionsvermögen.

Da in dem Mitrovitzer Eichenholzextrakt durchschnittlich mit 14–15% Nichtgerbstoff<sup>1)</sup> vorhanden sind, mit nur etwa 3% Monosacchariden, so lag die Wahrscheinlichkeit nahe, dass vielleicht eine bedeutendere Menge in Di- oder Polysacchariden-Form vorliegt, die aus der cuproalkalischen Lösung das Kupferoxydul nicht ausscheidet.

Es handelt sich also in erster Reihe um Feststellung des Reduktionsvermögens der nichthydrolysierten und hydrolysierten Nichtgerbstoffe.

### 1. Nicht hydrolysiertes Nichtgerbstoff.

Schröder gibt für den Zuckergehalt der slawonischen Eichenholzextrakte (bei einem Wassergehalte von 57,7–62,5%) die Werte zwischen 2,47–3,92% als Glucose berechnet an. Der mittlere Wert beträgt bei seinen 6 Analysen 3,07% bei 59,8% Wasser.

Zur Beseitigung der Gerb- und Farbstoffe benützte ich das Schrödersche Verfahren mit einigen Modifikationen. Man schlägt hiernach die Gerbstoffe mit basischem Bleiacetat nieder, entfernt mit einer titrierten Lösung von Natriumsulfat den Bleiüberschuss und nimmt die filtrierte Flüssigkeit zur Zuckerbestimmung nach Allihn, indem man aber 30 Minuten kocht, anstatt wie bei Allihn eine Minute.

Ich habe das Natriumsulfat durch Natriumcarbonat ersetzt, weil das Sulfat eine längere Zeit wirken und in grösserem Ueberschusse angewendet werden muss und trotz dem etwas Blei in der Lösung bleibt.<sup>2)</sup> Soda schlägt dagegen das Blei vollkommen nieder. Sobald ein kleiner Ueberschuss an Natriumcarbonat vorhanden ist, färbt sich die farblose Flüssigkeit gelblich, was besonders gut in einer Porzellanschale oberhalb des rasch sich absetzenden Bleicarbonates zu beobachten ist, so dass man das Ende der Reaktion ziemlich genau erkennt. Einen eventuell grösseren Ueberschuss an  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  neutralisiert man mit Essigsäure. Eine ganz geringe Alkalinität beeinflusst das Resultat gar nicht.

Zum Abscheiden des Kupferoxyduls nehme ich ein ganz glattes, nicht verkratztes Becherglas und bei dem Durchmischen berühre ich die Wände nicht mit dem Glasstabe, mit Rücksicht darauf, dass ich das  $\text{Cu}_2\text{O}$  ausschliesslich mittelst Decantieren wasche, ohne jedoch die Flüssigkeit durch ein Filter zu giessen. Man decantiert so lange, bis die letzte Flüssigkeit nicht mehr auf Kupfer reagiert, sammelt den Niederschlag auf einem Papierfilter und bringt ihn als Kupferoxyd (nach Prager) zur Wägung.

Ist die letzte Waschflüssigkeit noch kupferhaltig, so hält das Papier besonders an den Rändern hartnäckig das Kupfer zurück und auch stundenlanges Waschen mit heissem Wasser entfernt es nicht. — Da das Kupferoxydul

<sup>1)</sup> Nach der Filtriermethode; die Arbeit datiert einige Jahre zurück.

<sup>2)</sup> Schröder benützte eine auf bas. Bleiessig gestellte Lösung, indem er 10 cm<sup>3</sup> von Bleiacetat mit schwefelsaurem Natrium titrierte bis kein Niederschlag mehr entstand. Dabei bleibt aber noch sehr viel Blei in der Lösung, wie man sich leicht überzeugen kann; das Filtrat trübt sich nachträglich und ist überhaupt infolge der Löslichkeit des Bleisulfates ein ziemlich grosser Ueberschuss des Reagens notwendig. Uebrigens aber schadet, wie dies auch schon Schröder erwähnt, bei der nachherigen Reduktion eine kleine überschüssige Menge von Blei nicht.

sehr leicht durch die Poren der Filter durchgeht, so empfiehlt es sich entweder Doppelfilter zu nehmen oder besser das Filter No. 589, Blauband von Schleicher & Schüll zu benützen und dann mit Hilfe einer Saugpumpe zu arbeiten. (Sollten die Decantierflüssigkeiten etwas  $\text{Cu}_2\text{O}$  absetzen, muss dieses separat gewaschen werden.)

Die Pragersche Methode (Ueberführen in  $\text{Cu O}$ ) hat den Vorteil vor dem Filtrieren über Asbest, dass man bei gleicher Genauigkeit dem unangenehmen Platzen der Soxhletschen Röhrchen beim Glühen nicht ausgesetzt ist. Die Hauptsache dabei ist, den vom Filter separierten Niederschlag anfangs sehr langsam zu erwärmen und dabei mit glattem, ausgeglühtem Platindraht zu mischen; so bekommt man ein feines Pulver von  $\text{Cu O}$ , das nichtoxydierte Partikeln von  $\text{Cu}_2\text{O}$  nicht enthält. Filter wird separat verascht und verarbeitet.

Zur Berechnung von Kupfer auf Glucose habe ich die von Ruhsam aufgestellte Tabelle für 30 Minuten Kochdauer angewendet.

Bei einer anderen Gelegenheit (Versuche um reinen Gerbstoff des Eichenholzes darzustellen) habe ich einzelne Fraktionen die man durch partielles Niederschlagen von Eichenholzextrakt mittelst Bleisalzen erhält auf Tanningehalt untersucht. Alle Fraktionen enthielten Nichtgerbstoff, der mit den Gerbstoffen niedergeschlagen wurde, die ersteren weniger, die letzteren viel. Ich war deshalb der Ansicht, dass ein mit Bleiessig behandelter Extrakt weniger Zucker enthalten könnte, als ein durch Hauptpulver von Gerbstoffen befreiter. Diese Vermutung erwies sich aber nicht als richtig, wenigstens nicht bei dem nichthydrolysierten Extrakt. — Für die Zuckerbestimmung in dem „Hauptpulver-Nichtgerbstoff“ wurde eine für die Analyse vorgeschriebene Menge von Extrakt aufgelöst und in mehreren Hautfiltern vorschriftsgemäss filtriert. Die sich mit Eisenaun bläuenden Stoffe (Gallussäure und gelber, adjectiver Farbstoff) wurden durch Zusatz von einigen Tropfen Bleiessig entfernt und Bleiüberschuss wieder durch Soda beseitigt; dann wurde so weit eingedämpft bis die Lösung jener Konzentration der Zuckerstoffe entsprach, mit welcher bei der Bleiessigmethode die Nichtgerbstoffe resultierten. Ueberhaupt habe ich immer womöglich solche Konzentrationen gewählt, dass man annähernd gleiche Mengen Kupferoxydul bekam, denn wenn man mit verschiedenen zuckerreichen Lösungen arbeitet zeigen sich in den Resultaten ziemlich grosse Differenzen. Die von mir gewogene Menge von Kupferoxyd betrug zwischen 0.18—0.22 g.

Die Unterschiede zwischen dem Zuckergehalt des „Bleiessig“- und „Hauptpulver“-Nichtgerbstoffes betrugen höchstens 0.4%, gewöhnlich bewegen sie sich aber zwischen 0.2—0.3% und zwar ist in der ganz überwiegenden Anzahl der Analysen der „Hauptpulver“-Nichtgerbstoff ärmer an Zucker.

Dies wäre ein direkter Beweis, dass die Monosaccharide doch von dem Hauptpulver teilweise zurückgehalten werden, was von vielen Autoren bestritten wurde.

Zahlreiche Bestimmungen haben in den nichthydrolysierten Nichtgerbstoffen des Eichenholzextraktes einen Zuckergehalt (als Glucose berechnet) von 2.5%—3.9% bei einem Wassergehalt von 59.4—61.2% ergeben. Also genau dieselben Grenzzahlen, die auch Schröder in der oben zitierten Arbeit angibt.<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> Für Mitrovitzer Extrakt vom Jahre 1894 gibt Schröder speziell 2.5—3.6% an (3 Analysen).

Die Durchschnittsnummer von über 40 Analysen im Laufe von 8 Jahren ausgeführt ist 3.2%.

## 2. Hydrolysierter Nichtgerbstoff.

Zur Hydrolyse benützte ich verdünnte Schwefelsäure, mit Rücksicht auf die nachherige leichte Beseitigung derselben, obwohl die Inversionskonstante (d. h. der binnen einer Minute umgewandelte Bruchteil der ursprünglichen Zuckermenge) für die Salzsäure beinahe doppelt so gross ist.

Es wurden einerseits die mit Hauptpulver hergestellten und andererseits die mit Blei von Gerbstoffen befreiten Lösungen hydrolysiert. Von Schwefelsäure wurde so viel zugegeben, dass das Gemisch 2%  $H_2SO_4$  enthielt und wurde 4 Stunden mit Rückflusskühler am Wasserbade erhitzt. Nach dem Erkalten wurde die Flüssigkeit zur Bindung der Schwefelsäure mit Bleikarbonat in einer grossen Reibschale zerrieben. Man braucht dazu ungefähr die  $1\frac{1}{2}$  fache Menge von der theoretischen, besonders zu Ende verläuft die Reaktion ziemlich langsam, da das gebildete Bleisulfat das noch intakte Bleikarbonat umhüllt. Dabei geht etwas Blei in die Lösung über, das wieder mittelst Soda entfernt wird.

Die Konzentration des zur Zuckerbestimmung verwendeten Filtrats wurde wieder so gewählt, dass man ungefähr gerade so viel CuO erhält, wie bei der Analyse der nichthydrolysierten Lösung. Die Flüssigkeit wird bei der Hydrolyse etwas gelblich von den entstehenden Nebenprodukten. 2 stündiges Kochen oder einprozentige Schwefelsäure bei 4 stündigem Kochen geben niedrigere Zahlen. Dagegen hat sich bei 6 stündigem Kochen nicht viel mehr hydrolysiert, und haben sich schon merkliche Mengen von Furool gebildet, welche das Resultat beeinflussen können, da Furool die Fehlingsche Lösung auch reduziert.

So gab ein „Bleiessig-Nichtgerbstoff“:

bei 4 stündigem Kochen mit 2%  $H_2SO_4$  0.1682 g Cu = 0.0811 g  $C_6H_{12}O_6$

„ 2 „ „ „ 1% „ 0.1496 „ „ = 0.0718 „ „

„ 2 „ „ „ 2% „ 0.1600 „ „ = 0.0770 „ „

„ 6 „ „ „ 2% „ 0.1708 „ „ = 0.0823 „ „

Eine stärkere Konzentration als 2% habe ich mit Rücksicht auf das sich bildende Furool (aus den Pentosanen) nicht angewendet.

Ganz merkwürdig ist es, dass der hydrolysierte „Hauptpulver-Nichtgerbstoff“ nicht beträchtlicher mehr an die Kupferlösung reduzierenden Stoffen enthält, als der mit Bleiessig dargestellte. Es schlägt doch Bleiacetat sicher verschiedene gummiartige Körper, die bei der Behandlung mit Schwefelsäure Monosaccharide liefern, mit.

Ich bekam in manchen Fällen bis über 1% von einander abweichende Zahlen (Extremer Fall: ein hydrolysiertes Bleiessig-Nichtgerbstoff hatte 7.4%, der dazu gehörige Hauptpulver-Nichtgerbstoff nur 6.1%  $C_6H_{12}O_6$ ). Wenn aber, wie dies zumeist vorkommt die Unterschiede nur 0.2—0.5% betragen, so liess sich eine Regelmässigkeit nicht feststellen. Einmal hat der „Hauptpulver“ = ein andersmal wieder der „Bleiessig“ = Nichtgerbstoff mehr resp. weniger. Durchschnittliche Zahlen für den Zuckergehalt der hydrolysierten Nichtgerbstoffe betragen 6—7.5% auf den Extrakt mit 60% Wasser bezogen. Mittelzahl ist ungefähr 7.0% reduz. Zucker als Glucose berechnet.<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> Wirklich vorhandene Zucker sind aber nicht Glucose, so dass das Reduktionsvermögen eigentlich ein anderes ist.

Ein Zusammenhang zwischen dem nicht — und dem hydrolysierten Nichtgerbstoff liess sich nicht finden, jedoch wurde in den meisten Fällen, wo weniger Zucker im nicht hydrolysierten Zustande vorhanden war, eine grössere Menge im hydrolysierten Stadium gefunden. Zum Beispiel:

„Ein Extrakt mit 2.5% Zucker enthält nach der Hydrolyse des Nichttannins 7.3%, es entfallen daher auf die Hydrolyse 4.8%. Ein anderer Extrakt mit 3.6% Zucker ergab nur 6.8%. Es entfallen auf die Hydrolyse nur 3.2%. Wahrscheinlich sind die Polysaccharide in dem mit Zucker reicheren Nichttannin schon teilweise, je nach der Diffusionsarbeit, hydrolysiert (durch das lange Kochen und den Einfluss der anwesenden Ameisen- und Essigsäure, von welchen besonders die letztere teils frei, teils gebunden im Eichenholze vorkommt).“

Dafür spricht auch die Angabe von Schröder, welcher im Mitrovitzer Eichenholz mit 13% Wasser in einem Falle 4% in anderem 7.5% Zucker vom Tanningehalt fand, wogegen in den Extrakten circa 13% Zucker auf 100 Tannin vorhanden sind.

### 3. Hydrolysierter Extrakt.

Eine 4—5%ige, nicht filtrierte Extraktlösung wurde mit so viel verdünnter Schwefelsäure versetzt, dass das ganze 2%ige Schwefelsäure enthielt und wurde am Rückflusskühler im Wasserbade hydrolysiert. Die Gerbstoffe und die Säure werden wieder durch Bleikarbonat entfernt. Bei längerem Erhitzen bilden sich nicht unbedeutliche Mengen von Furo, weshalb ich das vierstündige Kochen auch für den Extrakt beibehielt. — Man erhält immer höhere Zahlen, als wenn man aus demselben Extrakt dargestelltes Nichttannin (sei es mittelst Hautpulver oder Bleiessig) separat hydrolysiert. Die Grenzen, die ich für Mitrovitzer Extrakt bekam, betragen 8.5—10.1%, am häufigsten gegen 9.2% Glucose.

Als Ursache des grösseren Prozentgehaltes betrachte ich den Umstand, dass bei der Entfernung des Gerbstoffes mit Bleiessig auch verschiedene gummiartige Körper, die später bei der Behandlung mit Schwefelsäure Zucker lieferten, mitgerissen wurden. — Es wäre aber auch möglich, dass ein Teil des Gerbstoffes glycosidartig gebunden ist und bei der Analyse in das Hautpulver mit übergeht, wodurch sich auch das Verhalten des hydrolysierten Nichtgerbstoffes erklären liesse.

Als Beispiel der Bestimmung der zuckerartigen Stoffe im Eichenholzextrakt mit Zugrundelegung obiger Ausführungen diene folgende Analyse:

Von einem Extrakt mit einem Gehalt an

Gesamtlöslichen . . . . .	40.2%
Nichtgerbstoff . . . . .	14.8%
Gerbstoff . . . . .	25.4%

wurden 50.0566 g in heissem Wasser aufgelöst, abgekühlt und auf 1 Liter nachgefüllt (I) 400 cm<sup>3</sup> der nicht filtrierte Lösung werden mit 25 cm<sup>3</sup> basischem Bleiacetat (Schrödersche Vorschrift, deren Bereitung siehe in Procters Buch), versetzt. Der Bleiüberschuss wurde durch Zugabe von 22 cm<sup>3</sup> einer 10% Sodalösung in einer Operation beseitigt. Das Ende erkennt man, wie schon erwähnt an der gelblichen Färbung der Flüssigkeit. Eine ganz



schwache Alkalinität beeinflusst das Resultat gar nicht und ist in dem Falle die Neutralisation mittelst Essigsäure überflüssig. Von der durch ein trockenes Filter filtrierten klaren Lösung (1) wurden  $50\text{ cm}^3$  zur Zuckerbestimmung benützt. Es wurde genau nach der Allihnschen Vorschrift verfahren (nur genau 30 Minuten Aufkochung). Der Zusatz von Verdünnungswasser zu der Fehlingschen Lösung wurde immer so gewählt, dass das Gesamtvolumen der Flüssigkeit  $145\text{ cm}^3$  betrug.

a) Nicht hydrolysiertes „Bleiessig-Nichtgerbstoff“  $50\text{ cm}^3 = 44.74\text{ cm}^3$  der ursprünglichen Lösung =  $2.2395\text{ g}$  Extrakt gaben  $0.2090\text{ g}$   $\text{CuO} = 0.1670\text{ g}$   $\text{Cu} = 0.0805\text{ g}$   $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ . — Der Extrakt enthält daher  $3.59\%$  als Glycose berechnete Monosacchariden. Auf 100 Teile Nichtgerbstoffe entfallen  $24.26\%$ , auf 100 Teile Tannin  $14.13\%$  Zucker.

b) hydrolysiertes „Bleiessig-Nichtgerbstoff“. Andere  $100\text{ cm}^3$  des Filtrates (1) wurden mit  $50\text{ cm}^3$   $6\%$  Schwefelsäure versetzt (so dass das Gemisch  $2\%$   $\text{H}_2\text{SO}_4$  enthält) und mit einem Rückflusskühler am kochenden Wasserbade 4 Stunden erhitzt. (Um jeden Verlust zu vermeiden habe ich den Rückflusskühler angefeuchtet und erst nach dem Abtropfen eingesetzt). Nach dem Erkalten wurde mit pulverförmigem Bleicarbonat neutralisiert, und die in der Lösung gebliebene kleine Menge Blei mit  $2.0\text{ cm}^3$  Soda niedergefällt. Vom Filtrate nahm ich  $40\text{ cm}^3$  zur Zuckerbestimmung.  $40\text{ cm}^3 = 23.54\text{ cm}^3$  der Lösung (1) =  $1.1783\text{ g}$  Extrakt. Gewogen wurde  $0.2115\text{ g}$   $\text{CuO} = 0.1690\text{ g}$   $\text{Cu} = 0.0814\text{ g}$   $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ . Zuckergehalt =  $6.91\%$ .

Auf  $100\%$  Nichtgerbstoffe entfallen  $46.67\%$  Zucker

„  $100\%$  Tannin „  $27.20\%$  „

c) Nicht hydrolysiertes „Hauptpulver-Nichtgerbstoff“  $300\text{ cm}^3$  der Extraktlösung (1) wurden auf  $1000\text{ cm}^3$  verdünnt und durch 7 Hautfilter (je  $6\text{ g}$  guten Hauptpulvers enthaltend) filtriert. Nach dem Entfernen des mit Tanninlösung sich Trübenden wurde etwas mehr als  $50\text{ cm}^3$  des Filtrates von jedem Filter aufgefangen und vermischt. In  $350\text{ cm}^3$  dieses Gemisches wurden die mit Eisen reagierenden Stoffe mittelst  $4.0\text{ cm}^3$  Bleiacetat niedergeschlagen und überschüssiges Blei wieder durch  $2.0\text{ cm}^3$   $\text{Na}_2\text{CO}_3$  entfernt. Vom Filtrate (2) dämpfte ich  $175\text{ cm}^3$  am Wasserbade auf ungefähr  $40\text{ cm}^3$  ein, übergoss in einen in  $1/10\text{ cm}^3$  geteilten Cylinder und füllte nach dem Erkalten auf  $60\text{ cm}^3$  nach.  $50\text{ cm}^3$  dieser Lösung entsprechen  $42.89\text{ cm}^3$  der Extraktlösung (1) =  $2.1469\text{ g}$  Extrakt und gaben  $0.1950\text{ g}$   $\text{CuO} = 0.1558\text{ g}$   $\text{Cu} = 0.0749\text{ g}$   $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ . Extrakt enthält  $3.49\%$   $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ .

Auf 100 Teile Nichtgerbstoff entfallen  $23.58$  Teile Zucker

„  $100$  „ Tannin „  $13.74$  „ „

d) Hydrolysiertes Hauptpulver-Nichtgerbstoff.  $150\text{ cm}^3$  der Lösung (2) wurden mit  $75\text{ cm}^3$  einer  $6\%$ igen  $\text{H}_2\text{SO}_4$  am Rückflusskühler 4 Stunden gekocht und nach Beseitigung der Schwefelsäure mit Bleicarbonat und des aufgelösten Bleies mit  $2.0\text{ cm}^3$   $\text{Na}_2\text{CO}_3$  wurden  $125\text{ cm}^3$  des Filtrates am Wasserbade konzentriert, auf  $60\text{ cm}^3$  aufgefüllt und  $50\text{ cm}^3$  davon zur Zuckerbestimmung benützt.  $50\text{ cm}^3 = 20.24\text{ cm}^3$  der Extraktlösung (1) =  $1.0232\text{ g}$  Extrakt. Gewogen wurde  $0.1920\text{ g}$   $\text{CuO} = 0.1534\text{ g}$   $\text{Cu} = 0.0737\text{ g}$   $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ . Extrakt hat  $7.20\%$  Zucker.

Auf 100 Teile Nichttannin entfallen  $48.67$  Teile Zucker

„  $100$  „ Tannin „  $28.43$  „ „

e) Hydrolysiertes Extrakt. 200 cm<sup>3</sup> der Extraktlösung (I) wurden mit 100 cm<sup>3</sup> 6%iger H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gemischt und wieder 4 Stunden am Rückflusskühler erhitzt. Die von der Schwefelsäure und dem Hauptanteil des Gerbstoffes befreite Flüssigkeit wurde noch mit 2.0 cm<sup>3</sup> Bleiessig und 3.0 cm<sup>3</sup> Soda behandelt und filtriert. 25 cm<sup>3</sup> des Filtrates = 16.39 cm<sup>3</sup> der ursprünglichen Lösung = 0.8204 g Extrakt gaben: 0.2025 g CuO = 0.1618 g Cu = 0.0779 g C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub> Extrakt enthält 9.49% Zucker.

Auf 100 Teile Nichtgerbstoff entfallen 64.10 Teile Zucker

„ 100 „ Gerbstoff „ 37.36 „ „

Uebersicht:

	Im Extrakt	In 100 Teile Nichtgerbstoff	Auf 100 Teile Gerbstoff
Nichthydrolysiertes „Bleiessig-Nichtgerbstoff“	3.6 %	24.3 %	14.1 %
„ „ „Hauptpulver-Nichtgerbstoff“	3.5 „	23.6 „	13.7 „
Hydrolysiertes „Bleiessig-Nichtgerbstoff“	6.9 „	46.7 „	27.2 „
„ „ „Hauptpulver-Nichtgerbstoff“	7.2 „	48.7 „	28.4 „
„ Extrakt	9.5 „	64.1 „	37.4 „

Zur Herstellung einer grösseren Menge von Nichtgerbstoffen eignet sich die Filtration mittelst Hauptpulvers wegen der zu grossen Verdünnung nicht besonders; auch die Schüttelmethode ist nicht zu empfehlen da in diesem Falle ziemlich viel von mit Eisen sich färbenden Substanzen in der Lösung bleibt, welche ein nachfolgendes Reinigen erheischen. Daneben kommt auch der grosse Verbrauch an Hauptpulver in Betracht. — Beim Niederschlagen der Farb- und Gerbstoffe mit Bleiessig mit der nachfolgenden Beseitigung des Bleies gehen zu viele anorganische Salze in die Flüssigkeit über, welche schon ohnedies beinahe das ganze Quantum der Asche bildenden Bestandteile enthält. Nach verschiedenen Versuchen (u. A. mit Magnesia und Zinkoxyd) erwies es sich am vorteilhaftesten, den Gerbstoff durch Zusammenreiben mit kleinen Portionen von Bleioxyd zu binden. Je feiner dieses ist, desto rascher kommt man zum Ziele. Ich habe anfangs feinst geschlämmte Glätte benützt, später jedoch fand ich, dass man mit einer viel kleineren Menge auskommt, wenn man das gelbe Bleioxyd, das ich mir durch Glühen von präzipitiertem Bleicarbonat darstellte, verwendet.

Auf 1 kg Extrakt von 25 Bé. (mit vierfachem Quantum Wasser verdünnt) verbrauchte ich ungefähr 200 g gelbes Bleioxyd.

Die gelbe Lösung enthält noch mit Eisen bläuernde Farbstoffe, die durch weitere Zugabe und Verreiben mit PbO nur sehr schwierig zu entfernen sind. Ich setzte der Flüssigkeit etwas vom Schröderschen Bleiessig zu, bis eben die blaue Reaktion mit Eisenalaun nicht mehr auftrat. Trotzdem weiteres Bleiacetat einen starken Niederschlag verursacht (von gummiartigen Polysacchariden herkommend) war schon etwas Blei in die Lösung übergegangen. Bevor man das Blei mit Schwefelwasserstoff niederschlägt, wird die trübe Flüssigkeit mit Hilfe einer Berkefeldschen Kerze filtriert; der abgesetzte Schlamm mit kaltem Wasser aufgerührt und zuerst an einer Vacuumpumpe mittelst der durchlöcherten Porzellanplatte über Leinwand und dann noch einmal mit der Berkefelder Kerze filtriert. Manchmal blieb auch dann die Lösung stark opalisierend und erst eine Filtration mittels der Pukallschen-Zelle aus porösem Ton half da zu ganz blanker Lösung. Das Schwefelblei, das sich schön zusammenballt, filtriert

man leicht durch ein dünnes Papierfilter ab. Das Filtrat wird am Wasserbade konzentriert unter Einleitung eines ganz langsamen Stromes von Schwefeldioxyd (entwickelt durch Eintropfen von Schwefelsäure in Natriumbisulfatlauge) bis zur Syrupdicke. Es ist sehr schwer, den Geruch nach  $H_2S$  zu entfernen; vielleicht bildet sich eine kleine Menge einer organischen Schwefelverbindung, die ihren penetranten Geruch der übrigen Masse mitteilt. (Auch die in ähnlichen Fällen empfohlene Zugabe von Magnesiumpulver bringt keine Abhilfe.) Der Syrup hat eine hellgelbe Farbe von den Produkten der teilweisen, unvermeidlichen Karamelisation.

Zur weiteren Reinigung wird der Syrup in einem Kolben mit wenigstens 96% Alkohol (n. Volum) unter Benützung des Rückflusskühlers gekocht. Dadurch werden die Polysaccharide als schmierige Masse abgeschieden, wogegen die Monosaccharide alle in 96%igem Alkohol löslich sind. Allerdings geht auch etwas von den Polysacchariden und anderen Verunreinigungen und von den anorganischen Körpern mit in die Lösung. Man wiederholt diese Operation, solange Monosaccharide in die Lösung übergehen. Aus den gesammelten Alkoholauszügen wird dann der Alkohol abdestilliert. Der übriggebliebene Syrup ist noch einer nochmaligen Reinigung mit Alkohol zu unterwerfen, am besten dadurch, dass man den Syrup von ausgeglühtem reinem Quarzsand aufnehmen lässt und dann im Soxhletschen Apparat mit Alkohol extrahiert. Es bleibt jedoch noch etwas von Polysacchariden und Mineralstoffen in dem Produkt. Als Reinheitskriterium dient die Bestimmung der Monosaccharide mittelst der Fehlingschen Lösung und der Asche.

Hydrolysierte Zuckerlösungen wurden direkt aus dem Extrakt gewonnen. Ich habe da eine stärkere Schwefelsäure, nämlich 3—4%ige und ein 10stündiges Kochen in grossen Schalen am direkten Feuer unter Ersatz des eingedampften Wassers angewendet. 1 kg Extrakt wurde auf 4 Liter verdünnt und mit der nötigen Menge, ca. 40%iger Schwefelsäure versetzt. Die Säure wurde nach beendeter Hydrolyse mit Bleicarbonat grösstenteils neutralisiert und dann erst wurde behufs der Entfernung der Gerbstoffe mit gelbem Bleioxyd verrieben, was bedeutend rascher zum Ziele führt, als nur das Behandeln mit  $PbCO_2$ . Der weitere Gang ist derselbe wie bei den nicht-hydrolysierten Nichtgerbstoffen.

## II. Gärung.

Von den Monosacchariden sind die Hexosen direkt mit Hefe vergärbbar. Bei der Saccharose (einem Disaccharid) ist dies zwar direkt nicht der Fall, aber zugegebene Hefe scheidet selbst ein Enzym (Invertin) aus, welches invertiert. Zur Orientierung über die Gärungsverhältnisse verwendete ich das bekannte kleine, von den Aerzten vielfach zur Bestimmung des Zuckers im Harn benützte Gärungssacharometer nach Einhorn. Zur quantitativen Bestimmung des bei der Gärung gebildeten Kohlendioxydes fing ich dasselbe in Kalilauge auf und brachte dann zur Wägung. Dabei habe ich alle empfohlenen Cautelen ausgenützt, um vergleichbare Resultate zu erzielen. Es wurde durch den Apparat ein Wasserstoffstrom durchgeleitet, um die Flüssigkeit zu bewegen und den Luftsauerstoff zu eliminieren; (derselbe kann bei reichlichem Zutritte einen Zuckerverbrauch zu Zwecken des Wachstums der Hefe verursachen).

(Schluss folgt.)

No. 352.

# Collegium.

3. IV. 1909.

## Zuckerartige Stoffe des Eichenholzextraktes.

*Sugar-like substances in oakwood-extracts. — Matières sucrées de l'extrait de bois de chêne.*

Von JAN JEDLIČKA.

Bei der Redaktion eingelaufen am 25. II. 1909.

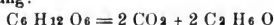
(Schluss.)

Der Apparat bestand aus einem kleinen Kölbchen, ca. 150 cm<sup>3</sup> fassend, durch dessen doppelt durchbohrten Stopfen zwei Röhrchen gehen. In die eine Öffnung ragt fast bis zum Boden ein am Ende in eine Kapillare ausgezogenes Wasserstoffzuleitungsröhrchen; in die andere wurde ein kleiner Rückflusskühler eingesetzt, dessen oberes Ende mit einem mit Calciumchlorid gefüllten U-Rohr verbunden ist. An dieses schliesst der Geisslersche Kaliapparat an und weiter noch ein Chlorcalciumrohr als Schutz gegen die äussere Feuchtigkeit. Am Ende ist eine Verbindung mit einem Aspirator angebracht. Den Wasserstoff entwickelte ich, um die Reinigung zu ersparen, aus chemisch reinem Zink und Salzsäure, unter Zugabe von Spuren von Platinchlorid, um die sonst sehr langsame Entwicklung zu beschleunigen. Das Gas wurde mit Wasser gewaschen und in konzentrierter Schwefelsäure getrocknet; aus der H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Waschflasche führt das erwähnte Kapillarröhrchen den Wasserstoff in das Gährungskölbchen. Das letztere wurde mit der Zuckerlösung, Hefebrei und Nährlösung beschickt und der Wasserstoff langsam eingeleitet, sodass in dem Kaliapparate ungefähr 10 Bläschen in der Minute emporsteigen. Nach einer Weile wird das Kölbchen in ein Becherglas mit lauwarmem Wasser eingestellt und eine ganz kleine Flamme untergestellt. Die Temperatur wird möglichst nahe dem Optimum 34° gehalten. Selbstverständlich wurde das Chlorcalciumröhrchen mit trockenem Kohlendioxyd gesättigt, wegen der im Ca Cl<sub>2</sub> enthaltenen basischen Chloride (die auch CO<sub>2</sub> absorbieren) und dann mit trockener Luft die Kohlensäure verdrängt. Nach 24 Stunden ist die Gährung so wie beendet, wie aus den Orientierungsversuchen hervorgeht. Der Wasserstoffstrom wird abgestellt, die Verbindung der Waschflasche mit dem Gährungskölbchen mit einer Klemme abgesperrt und nach dem Losbinden des Kautschucks noch mit einem Glasstab verschlossen. Der kleine Rückflusskühler wird nun in Tätigkeit gesetzt und das Gährungskölbchen mit einer kleinen Flamme direkt erwärmt und der Inhalt kurze Zeit im Kochen gehalten, um die gelöste Kohlensäure auszutreiben. Dann wird noch am Schlauchende aspiriert, um das im Apparate befindliche Gas in der Kalilauge zur Absorption zu bringen. Hierauf wird der Kaliapparat gewogen. Parallel wurde ein blinder Versuch mit derselben Menge Hefe, Nährflüssigkeit und Wasser unter ganz gleichen Bedingungen ausgeführt, da es möglich ist, dass unter Umständen schon vor der völligen Vergärung des vorhandenen Zuckers, sogenannte Selbstgärung ein-

Phle

tritt, die bis 15%  $\text{CO}_2$  von der Trockensubstanz der Hefe liefert. Ich verwendete immer ganz frische Bierhefe, die ausgewaschen und auf einem porösen Teller von der Flüssigkeit befreit wurde (ohne trocken zu werden). Als Nährflüssigkeit benützte ich eine filtrierte Abkochung von 1 Teil Hefebrei in 5 Teilen Wasser. Als Beispiel führe ich folgende Analyse an: 40,00 g eines Syrups von nichthydrolysiertem Nichtgerbstoff durch Zerreiben mit  $\text{PbO}$  bereitet, wurde auf 200  $\text{cm}^3$  verdünnt und in einem Teile der Trockengehalt des Syrups bestimmt. Es wurde 52,55% gefunden. Dann wurden 50  $\text{cm}^3$  (= 5,255 g Nichtgerbstoff) mit 0,5 g abgesaugter und mit 5  $\text{cm}^3$  Wasser zerriebener Hefe, sowie 20  $\text{cm}^3$  Nährflüssigkeit zusammengebracht. Nun wurde verfahren wie oben angegeben und das absorbierte Kohlendioxyd gewogen.

Da die Gährung nicht ganz quantitativ nach der ursprünglichen Gay-Lussacschen Gleichung:



verläuft, vielmehr sich zahlreiche Nebenprodukte, zwischen denen bekanntlich Glycerin und Bernsteinsäure die grösste Rolle spielt, bilden, benützt man die von Pasteur für die Glucose ermittelte Zahl:

1 g  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$  gibt 0,4665 g  $\text{CO}_2$  statt 0,4888 g der Theorie  
also 1 g  $\text{CO}_2$  entspricht 2,144 g  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$  „ 2,045 g „ „

Es wurde in dem erwähnten Beispiel 0,1025 g  $\text{CO}_2$  ermittelt,  
= 0,2198  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$  = 4,18%.

Eine zweite Bestimmung in demselben Syrup gab 3,98%.

Der Blankversuch mit derselben Hefe gab keine Gewichtsvergrößerung des Kaliapparates.

Bei Analysen anderer Nichtgerbstoffe bewegten sich die Zahlen zwischen 3,5—5,3%.

### III. Qualität und Quantität der vorhandenen Zuckerarten.

Zur Entscheidung der Frage, ob und welche Hexosen frei oder in Form von Polysacchariden vorhanden sind, wurden sowohl von nichthydrolysiertem, als auch von hydrolysiertem Nichtgerbstoff Phenyllosazone dargestellt.<sup>1)</sup> Die ausgeschiedenen Osazone wurden abgesaugt, auf porösen Teller gestrichen und vorsichtig mit ganz reinem, kaltem Aceton ausgewaschen. Sie lösen sich äusserst leicht auf, und ist daher Glukosazon — zu welchem Glucose, Mannose und Fructose gehören — nicht zugegen.

Es erübrigt also nur nach der Galaktose zu forschen. Diese wurde auch konstatiert durch die Oxydation der Nichtgerbstoffe mittelst Salpetersäure. Es bildet sich die im Wasser schwer lösliche Schleimsäure ( $\text{CO}_2\text{H}(\text{CHOH})_4\text{CO}_2\text{H}$ ), welche identifiziert wurde durch Ueberführen in Ammoniumsalz, das für sich destilliert Pyrrol ( $\text{C}_4\text{H}_5\text{N}$ ) liefert (charakteristischer Geruch, Fichtenspan mit konz. Salzsäure befeuchtet färbt sich in den Dämpfen kirschrot). Die Unlöslichkeit der Schleimsäure in Wasser und in Alkohol benützt man zur Bestimmung der Galaktose (Tollens, Liebigs Annalen 227, 223; Creydt,

<sup>1)</sup> Nach der allgemeinen Methode: 1 Teil reduzierenden Zuckers (durch die Fehlingsche Lösung zuvor ermittelt), 2 Teile frisch bereiteten Phenylhydrazinchlorhydrates, 3 Teile kryst. Natriumacetat und 20 Teile Wasser. Es wurde 1 Stunde im Wasserbad gekocht und im selben abgekühlt.

Berichte der deutsch. chem. Gesellschaft 19, 3115). Auch ich versuchte auf diese Weise die Menge der Galaktose in den Nichtgerbstoffen zu ermitteln. Ich werde die Arbeitsweise an einem Beispiel zeigen: 2.102 g eines bei 100° getrockneten nichthydrolysierten Nichtgerbstoffes wurden mit 25 cm<sup>3</sup> Salpetersäure (S. G. = 1.15) in kleinem Becherglase am Wasserbade bis zur Syrupdicke (etwa  $\frac{1}{8}$ — $\frac{1}{4}$  des ursprünglichen Volums) eingekocht. Nach dem Erkalten verdünnt man mit zirka 5 cm<sup>3</sup> Wasser. Um die Ausscheidung der Schleimsäure zu beschleunigen wurde nun 0.100 g reine, trockene Schleimsäure (die man leicht aus dem Milchzucker herstellen kann) zugegeben (geimpft), und 2 Tage unter Umrühren gelassen. Dann wurde die ausgeschiedene Schleimsäure auf einem gewogenen Filter gesammelt, mit möglichst wenig kalten Alkohol ausgewaschen<sup>1)</sup>, bei 100° getrocknet und gewogen. Es wurde 0.1707 g gefunden: nach Abzug der zugesetzten 0.100 g bleibt 0.0707 g für die aus dem Nichtgerbstoff stammende Schleimsäure. — Da je 77.4 Teile der Schleimsäure 100 Teile Galaktose entsprechen, so ergibt sich die Menge der Galaktose in dem untersuchten Nichtgerbstoff zu 4.35% oder 0.65% von dem ursprünglichen Extrakt. In anderen Fällen erhielt ich zwischen 4—6.5% schwankende Zahlen für den Gehalt der Nichtgerbstoffe an Galaktose (auf den Extrakt berechnet macht es 0.6—1% aus). In hydrolysiertem Nichttannin fand ich manchmal um einige Zehntel % mehr, als in nichthydrolysiertem, jedoch waren die Unterschiede zu gering, als dass ich behaupten dürfte, dass ein Teil der Galaktose in Form von Polysacchariden vorkommt. — Um die Zuckerarten in dem hydrolysierten Nichtgerbstoff spezifizieren zu können, wusch ich zuerst die Monosaccharide aus dem nichthydrolysierten Nichttannin mittelst 96% heissem Alkohol (siehe oben) aus und hydrolysierte den Rückstand.

Das nun dargestellte Phenylsazon wurde aus dem Aceton umkrystallisiert und sein Schmelzpunkt bestimmt; dieser liegt bei 153—155°, es handelt sich also entweder um Arabinose oder Xylose. Die spezifische Rotation beträgt in 10% Lösung  $[\alpha]_D = +25^\circ$ <sup>2)</sup> ist also etwas höher als jene der reinen Xylose  $[\alpha]_D = +19^\circ$ . — Spezifische Rotation der Arabinose ist  $[\alpha]_D = +105^\circ$ .

Es liegt also Xylose vor, was auch durch die schwache aber ständige Linksdrehung des Osazons in Alkohollösung bestätigt wurde. Ich vermutete, dass auch eine geringe Menge Arabinose zugegen ist, welche die Erhöhung der spezif. Rotation verursachte. (Es ist bekannt, dass diese beiden Pentosen in der Natur sich oft begleiten; vergl. z. B. Tollens, Chem. Ztg. 1901, No. 80). Da ich meine Syrupe auf keine Weise zur Krystallisation zu bringen vermochte, vermischte ich sie mit reiner, krystallisierter Xylose und versuchte auf diese Weise einen Teil meiner Xylose aus dem Gemisch zu entfernen. Tatsächlich zeigte der zurück gebliebene Syrup eine höhere Rotation, als vor der teilweisen Krystallisation und schwankte diese zwischen +30—35°, was dafür sprechen möchte, dass sich der zurückgebliebene Syrup mit Arabinose bereichert hatte. Es ist mir aber nicht gelungen ganz einwandfrei die Arabinose durch

<sup>1)</sup> In Alkohol ist die Schleimsäure bedeutend weniger löslich als in Wasser.

<sup>2)</sup> Da ich mit einem Soleil-Scheibler Polarisations-Apparat arbeitete benützte ich den Koeffizient von Rimbaud (0.344) zum Ueberführen der saccharimetrischen Kreisgrade.  $[\alpha]_D = \frac{\alpha^\circ \times 100 \times 0.344}{l \times R}$  wo  $\alpha$  = die im Polarisationsapparat abgelesene Grade,  $l$  = Länge des Beobachtungsrohres in dm,  $R$  = g reduzierenden Zuckers in 100 cm<sup>3</sup>.

Ueberführen in, in Alkohol unlösliches Diphenylhydrazon zu beweisen (Votocek, Mitteilgn. der königl. böhm. Gesellschaft für Wissenschaften 1904).

Die Pentosen und Pentosane spalten bei dem Kochen mit Säuren Furo! ( $C_4H_6O_2COH$ ) ab; die Hexosen dagegen gehen in Lävulinsäure ( $CH_2.CO.CH_2.CH_2.COOH$ ) über (daneben bildet sich eine ganz geringe Menge Furo!). — Auf dieser Dehydratisierung der Pentosen wurden verschiedene Methoden quantitativer Bestimmung derselben aufgebaut, welche darin bestehen, dass das durch Destillation mit Salzsäure gebildete Furo! entweder titriert oder abgeschieden und gewogen wird. Den Löwenanteil an der Ausarbeitung dieser Verfahren hat Tollens und seine Schule. Allgemein wird jetzt zum Niederschlagen des Furo!s das Phloroglucin ( $C_6H_3(OH)_3$  (1:3:5)) verwendet, welches bei Gegenwart von 12%iger Salzsäure sehr leicht sich mit ihm kondensiert. Der grosse Vorteil dieser Methode liegt darin, dass man die Pentosen auch neben den Hexosen gleichzeitig bestimmen kann, da das Phloroglucin die gebildete Lävulinsäure nicht niederschlägt.

Die Methode wurde gleichzeitig von Counciler und Welbel-Zeisel eingeführt. Man hat mit deren Hilfe die Pentosane in allen möglichen Naturprodukten (z. B. Futtermittel etc.) studiert. Man arbeitet in unserem Falle folgendermassen: 2–3 g trockener Nichtgerbstoffe werden mit 100 cm<sup>3</sup> 12% Salzsäure in einem  $\frac{1}{4}$  L-Rundkolben begossen und nachher im Bade von Roseschem Metall in der Weise destilliert, dass jede 30 cm<sup>3</sup> des Destillates aus einem in den Kolben eingesetzten Tropftrichter durch 30 cm<sup>3</sup> der Salzsäure derselben Konzentration ersetzt wurden.<sup>1)</sup> Zwischen 300–400 cm<sup>3</sup> des Destillates ist gewöhnlich die Reaktion beendet, da die weiteren Fraktionen nicht mehr auf Furo! reagieren (rote Färbung mit Anilin oder besser Xylidin in alkoholischer Lösung bei Gegenwart von Essigsäure). Es wurde nun auf 400 cm<sup>3</sup> aufgefüllt und 200 cm<sup>3</sup> davon mit pulverigem oder in warmer 12%iger Salzsäure gelöstem und abgekühltem Phloroglucin niedergeschlagen. Das grünlich-schwarze Kondensationsprodukt wurde nach 1–2tägigem Stehen auf einem Papierfilter gesammelt und mit Wasser bis zur Verschwindung der HCl-Reaktion gewaschen. Dann trocknet man im Uhrglase in einem kleinen Wasserstoff-trockenschrank, der in ein auf 110° erwärmtes Ölbad eintaucht, bis zur Gewichtskonstanz. An der Luft getrocknet, nimmt das Furo!-Phloroglucin an Gewicht zu und es ist zur Erzielung richtiger Resultate — wie Votocek bewies — das Trocknen im Wasserstoffstrome unbedingt notwendig. An Phloroglucin muss man einen Ueberschuss nehmen, soll das Kondensationsprodukt eine konstante Zusammensetzung haben. Ich nahm auf 1 Teil von Furo! (durch einen Vorversuch bestimmt) 3 Teile von Phloroglucin, obgleich 1 Mol. Furo! weniger als 1 Mol. Phloroglucin zur Kondensation verbraucht; ich benützte also ca. die doppelte Menge.

Ueber den Gehalt an Pentosanen im Eichenholz liegen einige Angaben in der Literatur vor:

Nach Tollens und Flint enthält das Eichenholz 20,01% Pentosen also 17,61% Pentosane (Ueberführungsfaktor von Pentosen auf Pentosane ist 0,880). Neu hat Sebelien (Chemiker-Ztg. 1906, 401) im Eichenholze gefunden 19,06% an Pentosanen und 2,26% an Methylpentosanen.

<sup>1)</sup> Für diese quantitative Destillation existiert ein automatischer Apparat von Stanek, der jede Bedienung (Nachfüllen der Säure etc.) erspart. Zu beziehen durch F. Huneke, Prag.

Ich habe gefunden zum Beispiel:

2,9023 g trockener nichthydrolisierter Nichtgerbstoff gaben in  $\frac{2}{5}$  des Destillates mit 0,6 g Phloroglucin kondensiert 0,3732 g Furoolphloroglucid, was 0,1910 g Furol = 16,45 % entspricht. Da 1 g Furol 2,09 g von Pentosen oder 1,84 g von Pentosanen bedeutet, so macht es 34,38 % Pentosen oder 30,25 % Pentosane aus.

Grenzzahlen aus meinen Bestimmungen waren 15,5—19,3 % Furol = 28,5—35,5 % Pentosane in trockenen Nichtgerbstoffen.

Destilliert man direkt den Extrakt mit Salzsäure so erhält man höhere Resultate für Furol, als wenn man aus demselben abgeschiedene Nichtgerbstoffe untersucht. Zum Beispiel gab ein Extrakt (auf durch die Analyse gefundene Nichtgerbstoffe bezogen) 19,1 % Furol = 35,1 % Pentosane, wogegen die nach der Bleimethode daraus hergestellten Nichtgerbstoffe nur 17,5 % Furol = 32,2 % Pentosane ergaben. Es ist wieder wahrscheinlich, dass ein Teil des Holzgummi mit Bleioxyd niedergeschlagen und so der Analyse entzogen wurde, aber es ist auch möglich, dass sich durch Zersetzung des Eichenholzgerbstoffes ein Teil des Furols gebildet hat. Wenigstens gab ein Acetylderivat des Eichenholzgerbstoffes, das ich nach Möglichkeit durch wiederholtes Auflösen in Essigsäureanhydrid und hierauf folgendes Niederschlagen gereinigt habe, etwa 2 % Furol von seinem Gewicht.<sup>1)</sup>

Tollens und Ellet (D. Chem. Ges. Ber. 1905, 492) benützen die Löslichkeit des Methylfuroolphloroglucids in Alkohol (auf die zuerst Votocek aufmerksam machte), um in Gemischen Methylfurol von Furol, resp. Methylpentosen (die bei der Destillation mit Salzsäure Methylfurol liefern) von Pentosen zu unterscheiden. Votocek, der sich eingehend mit dem Studium des Kondensationsproduktes des Methylfurols und Furols mit Phloroglucin befasste, spricht sein Bedenken gegen diese Methode aus, indem er zeigte, dass eine geringe Löslichkeit des betreffenden Kondensationsproduktes in Alkohol nicht unbedingt die Folge der Gegenwart von Methylfurol sein muss.

Furoolphloroglucid ist dunkelgrün-schwarz, Methylfuroolphloroglucid ist zinnoberrot. Ein Gemisch von beiden ist mehr oder weniger zimmtbraun. Meine Kondensationsprodukte waren ausschliesslich grün-schwarz. Ich bestimmte aber dennoch die Löslichkeit meines Furoolphloroglucids in Alkohol. Aus 0,3828 g löste sich 0,0134 g auf, es käme also auf:

0,3694 g Furoolphloroglucid = 0,189 g Furol und

0,0134 g Methylfuroolphloroglucid = 0,007 g Methylfurol

oder auf 100 Teile Pentosane etwa 5 Teile Methylpentosane. Ich suchte mich von der Anwesenheit der Methylpentosen auch zu überzeugen durch Kondensation des Destillates mit Resorcin, das nach Votocek mit Methylfurol eine karmoisinrote Fällung, mit Furol eine graue liefert. Ich erhielt keine ausgesprochene Färbung. Ich halte daher die Frage über Gegenwart von Methylpentosanen in dem Eichenholzextrakt für noch nicht gelöst. Jedenfalls dürfte es sich aber nur um eine ganz geringe Menge handeln.

<sup>1)</sup> Diese an und für sich merkwürdige Bildung des Furols aus dem Gerbstoff (Galläpfeltannin liefert kein Furol) gewinnt noch mehr an Interesse durch die Beobachtung Böttingers (Liebigs Annalen, Bd. 253), welcher bei der Reduktion des Eichenholzgerbstoffes mittelst Natriumamalgam in alkalischer Lösung unter anderen einen Körper, den er Querlacton nennt, erhielt, und der nur um 2 Wasserstoffatome mehr als Furol enthält. — Da ich darüber einiges Material gesammelt habe, so werde ich in einer separaten Abhandlung auf diese „Furolfrage“ näher eingehen.



## Résumé.

## I. Reduktionsvermögen:

1. Der nichthydrolysierte Nichtgerbstoff des Eichenholzextraktes enthält auf Extrakt mit 59.4—61.2% Wasser berechnet 2.5—3.9% reduzierenden Zuckers (als Glucose berechnet) im Mittel 3.2%.
2. Der hydrolysierte Nichtgerbstoff gibt 6—7.5% im Mittel 7% an reduz. Zucker von der Extraktmenge.
3. Der direkt hydrolysierte Extrakt hat 8.5—10.1 im Mittel 9.2% reduz. Zucker.

II. Gährungsvermögen. Nichtgerbstoffe enthalten 3.5—5.3% mit Bierhefe vergärbare Monosaccharide.

III. Von den Hexosen ist Galaktose anwesend in einer Menge von 0.6—1% vom Extrakt. Im hydrolysierten Extrakt ist Xylose und vielleicht etwas Arabinose enthalten. Die Menge der Pentosane schwankt zwischen 4.3—5.3% vom Extrakt.

LABORATORIUM DER MITROVITZER EICHENHOLZEXTRAKTFABRIK.

**Extracts from**      **Auszüge aus anderen**      **Extraits**  
**other Journals:**      **Zeitschriften:**      **d'autres journaux:**

*Zur Chemie der Chromgerbung.*

Prof. Dr. Edmund Stiasny

(„Der Gerber“ No. 823, XXXIV. Jahrg. [1908] u. No. 826 u. 827, XXXV. Jahrg. [1909].)

I. Einbad-Gerbung. In der Frage nach der Basizität des aufgenommenen Chromsalzes bestehen drei verschiedene Ansichten:

1. Die aufgenommene Verbindung ist basischer als die der ursprünglichen Gerbebrühe (Philip, Procter und Griffith), Berzelius (für Alaungerbung).
2. Die aufgenommene Verbindung ist saurer als die in der ursprünglichen Gerbebrühe, Körner, Eitner (für Alaungerbung), Lumière und Seyewetz (für Gelatinegerbung).
3. Die aufgenommene Verbindung besitzt die gleiche Basizität, wie die Verbindung in der ursprünglichen Gerbebrühe (Knapp, Krutwig und Dalimier, Paessler).

Verfasser vertritt dagegen eine Ansicht, die alle obigen Auffassungen einschliesst und sich doch wieder von ihnen unterscheidet. Er sucht zu zeigen, dass der Gerbevorgang nicht als ein in allen Phasen gleichmässiger aufzufassen sei, sondern dass die Basizität des aufgenommenen Chromsalzes (oder richtiger das Verhältnis von aufgenommenem Chrom zu aufgenommenem Säurerest) im Anfang der Gerbung ein anderes ist, als im weiteren Verlauf, und dass sich das Verhältnis zu Ungunsten der Säurerestaufnahme ändert. Dies lässt sich a priori wahrscheinlich machen.

Da nämlich die gerbenden Chromi-Salze in Lösung hydrolytisch gespalten sind, so erhält man stets einen basischen Chromhaltigen und einen

sauren Chromfreien Anteil. Diese beiden Produkte wirken nun auf die Faser in verschiedener und von einander unabhängiger Weise ein.

Der saure Anteil (die Schwefelsäure) ist krystalloid gelöst, dringt rasch in die Faser ein und wird von dieser bis zur Erreichung eines gewissen Gleichgewichtes reversibel absorbiert. Die Absorption des basischen Anteils schreitet nun allmählich fort und kompliziert sich durch die Zustandsänderung, welche der absorbierte Stoff infolge des Ueberganges in die Gelform erleidet, wodurch die Irreversibilität dieses Vorgangs verursacht wird.

Man hat demnach zu erwarten, dass im Beginn der Gerbung viel saurer und weniger basischer Anteil aufgenommen wird, dass aber im Verlauf der Gerbung die Aufnahme des basischen Anteils relativ immer stärker wird, sodass also die Basizität der Brühe anfangs stark zunimmt, dann allmählich wieder abnimmt.

Eine Komplikation erfährt dieses Verhältnis noch durch die Quellung der Haut, da das Absorptionsvermögen dadurch erhöht wird.

Verfasser hat einige Versuche angestellt, welche die experimentelle Bestätigung des erwarteten Resultats ergaben und führt die diesbezüglichen Zahlen an. Aus diesen ist ferner zu entnehmen, dass sich durch willkürliche Unterbrechung der Gerbung jedes der Resultate bezüglich der Basizität des aufgenommenen Anteils erzielen lässt.

Es wurde sodann die Beeinflussung des Gerbvorganges durch verschiedene Faktoren in den Kreis der Betrachtung gezogen.

Bei Gerbversuchen mit Hautpulver und Aluminiumsulfatlösungen von verschiedenen Konzentrationen und zwar 0,04% und 1,3% wurde bei Anwendung der verdünnteren Lösung die Aufnahme eines basischeren Anteils, bei Anwendung der konzentrierteren Lösung (bei gleicher Gerbdauer etc.) die Aufnahme eines saueren Anteils beobachtet. Analoge Ergebnisse zeigten sich bei der Behandlung von Hautpulver mit verdünnteren oder konzentrierteren Chromsulfatlösungen.

Um den Einfluss verschiedener Stoffe, z. B. von Salzen und Kolloiden auf die aufgenommenen Chrom- und Säuremengen zu prüfen, werden zahlreiche Versuche durch Zusatz von Kochsalz, Natriumsulfat, Eieralbumin, Hautpepton, Gelatine, Glycerin etc. ausgeführt. Es konnte aber eine merkliche Beeinflussung der aufgenommenen Anteile nicht konstatiert werden. Für die als Schutzkolloide gedachten Stoffe (Eieralbumin, Gelatine, Hautpepton) ist dieses Resultat deshalb bemerkenswert, weil diese Stoffe bei der Eisengerbung sehr deutliche Wirkung zeigen.

II. A. Zweibad-Gerbung. Im ersten Bad wird bekanntlich die Blösse mit Bichromat und Säure unter Zusatz von Salz getränkt. Es sollte nun gezeigt werden, in welcher Weise die Menge des aufgenommenen Bichromats von der Gegenwart anderer Elektrolyte abhängig ist. Hinsichtlich der Wirkung der Salze haben die Versuche gezeigt, dass in allen Fällen eine Erniedrigung der Bichromataufnahme verursacht wird. Hierbei scheint die Natur des Kations von geringem, die Natur des Anions von ausschlaggebendem Einfluss zu sein.

Eine Versuchsreihe, die den Zweck hatte, den Einfluss verschiedener Salzsäuremengen auf die Bichromataufnahme festzustellen, zeigte, dass Salzsäurezusatz ganz ausserordentlich die Bichromataufnahme erhöht und dass die übliche Verwendung von 5% Bichromatlösung und 2,5% Salzsäure ein sehr günstiges Resultat ergibt.

Verfasser erklärt die Erscheinung, dass ein Säurezusatz ausserordentlich erhöhend auf die Bichromataufnahme wirkt, dadurch, dass die frei gewordene Chromsäure viel reichlicher absorbiert wird als ihr Salz. Auch die reichlichere Aufnahme von Bichromat gegenüber Monochromat sei nur durch die Hydrolyse des ersteren und Absorption der gebildeten Chromsäure zu erklären.

Von den zur Ueberführung der Chromsäure in gerbende Chromverbindungen angewandten Reduktionsmitteln ist das für die Praxis wichtigste das Natriumthiosulfat. Die Reduktion im zweiten Bad wird bekanntlich zumeist unter Zusatz von Salzsäure bewirkt.

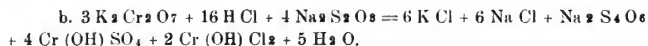
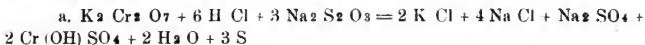
Ueber den ganzen Verlauf des Reduktionsvorganges herrscht wohl allgemein die Ansicht, dass sich dieser nicht durch eine Gleichung ausdrücken lässt, sondern dass mehrere Prozesse nebeneinander verlaufen.

Verfasser kommt auf Grund ausgedehnter Untersuchungen zu dem Resultat, dass sich die betr. chemischen Prozesse durch folgende Reduktionsgleichung darstellen lassen (bei Anwendung von  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ):  $3 \text{K}_2 \text{Cr}_2 \text{O}_7 + 7 \text{H}_2 \text{SO}_4 + 4 \text{Na}_2 \text{S}_2 \text{O}_3 = 3 \text{K}_2 \text{SO}_4 + 3 \text{Na}_2 \text{SO}_4 + \text{Na}_2 \text{S}_4 \text{O}_6 + 3 \text{H}_2 \text{O} +$  basische Chromsulfate von der mittleren Zusammensetzung:  $\text{Cr}_6 (\text{OH})_3 (\text{SO}_4)_3$ .

Es ist selbstverständlich, dass die Basizität des gebildeten Chromsulfats von der angewendeten Schwefelsäuremenge abhängig ist. Erhöht man diese um  $\frac{1}{7}$  der in der obigen Gleichung angesetzten Menge, so ergibt sich die einfachere Gleichung:  $3 \text{K}_2 \text{Cr}_2 \text{O}_7 + 8 \text{H}_2 \text{SO}_4 + 4 \text{Na}_2 \text{S}_2 \text{O}_3 = 3 \text{K}_2 \text{SO}_4 + \text{Na}_2 \text{SO}_4 + \text{Na}_2 \text{S}_4 \text{O}_6 + 6 \text{Cr} (\text{OH}) \text{SO}_4 + 5 \text{H}_2 \text{O}$ .

Ausserdem ist als wahrscheinlich anzunehmen, dass bei jedem Reduktionsprozess (zwischen Bichromat, Schwefelsäure und Thiosulfat) neben obigem Vorgang noch ein von Schwefelabscheidung begleiteter Prozess verläuft, für welchen die bekannte Gleichung:  $\text{K}_2 \text{Cr}_2 \text{O}_7 + 3 \text{H}_2 \text{SO}_4 + 4 \text{Na}_2 \text{S}_2 \text{O}_3 = 3 \text{K}_2 \text{SO}_4 + \text{Na}_2 \text{SO}_4 + 2 \text{Cr} (\text{OH}) \text{SO}_4 + 2 \text{H}_2 \text{O} + 3 \text{S}$  zu gelten hat.

Bei Verwendung von Salzsäure (statt Schwefelsäure) würden die Gleichungen gelten:



In gut gewaschenem Zweibad-Chromleder sind nur basische Chromsulfate, nicht aber Chloride nachweisbar. Es beruht dies darauf, dass bei genügender Mitwirkung der Gleichung a es nicht zur Bildung von basischem Chromchlorid (nach Gleichung b) kommen wird, da die Anwesenheit von  $\text{Na}_2 \text{SO}_4$  zur Bildung von schwer löslichem Chromsulfat führen wird.

R. L.

Honorary Editor, Ehren-Redakteur, Rédacteur d'honneur  
Karl Schorlemmer in Worms a. Rh.

No. 353.

# Collegium.

10. IV. 1909.

## A New Reaction Flask for the Kjeldahl Method of Nitrogen Estimation.

*Eine neue Reaktionsflasche für die Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl. — Un nouveau flacon à réaction pour le dosage de l'azote suivant Kjeldahl.*

By ROWLAND A. EARP.

Received for publication 15. III. 1909.

There are, perhaps, few chemists of an original turn of mind, who do not in some way or other modify the details of the Kjeldahl determination, in order to suit their own ideas of convenience, or of accuracy. At any rate the number of published modifications is a large one, and no doubt there have been many minor variations introduced, which have not been published by their originators.

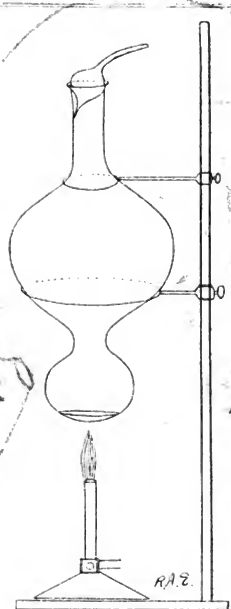
But whilst most of the modifications have been with regard either to the composition of the reaction mixture, or to the method of distillation; the present one concerns the shape of the reaction flask only. The new flask is shown in the accompanying diagram.

The flask is a twin one; the lower bulb having a capacity of 250 c. c., and the upper one of 1500 c. c. The neck is 10 to 15 cm long, and is closed loosely by a bulb stopper, so arranged as to carry the condensed moisture down the side of the flask, instead of letting it drop direct to the bottom. The flask is worked in an upright position, the reaction taking place in the lower bulb.

I have adopted this form for the following reasons: —

1. In carrying out a Kjeldahl determination, no matter with what reaction mixture, I nearly always notice that a large flask gives a higher result than a small one. The difference for flasks of 300 and 2000 c. c., using all possible care in each case, may be anything between one and ten per cent of the whole amount.
2. In testing liquids, there is often a great frothing, with a liability to loss through boiling over. The large capacity of the united flasks prevents this.
3. The small curvature of a large flask is undesirable for heating strongly a small quantity of liquid. Hence, in order to preserve the advantage of a large capacity with that of a small curvature, the flask is divided.
4. The separation of the bulbs enables the upper one to keep cool, and thus the formation of froth is still further prevented.
5. Quite a small flame is sufficient for heating the mixture.
6. The distillation may conveniently be carried out in the same flask.

The idea occurred to me some years ago, and I had some flasks made in England. But although I was able to prove their advantages, as just mentioned, they did not wear well. Till recently I have been using ordinary large Jena flasks of 2½ litres capacity; but now, M. J. W. Towers, of Widnes, Lancashire, gets them made for me by the well known firm of Schott and Co., of Jena, and will be pleased to supply any chemist who cares to try them.



### A Comparison of Melting points (drop points) of Fats and Waxes.<sup>1)</sup>

*Ein Vergleich der Schmelzpunkte (Tropfpunkte) von Fetten und Wachsen. — Une comparaison des points de fusion de graisses et de cires.*

LOUIS E. LEVI, A. M., PH. D., and EARLE V. MANUEL, S. B.

The unsatisfactory methods of determining the melting points (drop point) of the different oils, fats and waxes have long been a stumbling block in the path of the chemist and manufacturer. The methods now in use in most of the laboratories are open to serious objection on account of the great inaccuracy of the process or of the apparatus itself. The A. L. C. A. method, which may be described as follows: "Take a tube of thin glass 2½ inches in length and of such size that when the thermometer is inserted there will be about 1 mm. space between it and the glass. Fuse one end of the tube in the flame until the edges are drawn in slightly, forming a smooth, round hole. About half an inch from the other end make a small hole, either by fusing and blowing, or by filing. The tube is then ready for use. Draw a rubber

<sup>1)</sup> Reprint, kindly sent by the authors, from „Hide and Leather“, Chicago, Febr. 13th. 1909.

band tightly over the end that was partially closed by fusion and bind on with a rubber ring. Pour such a quantity of the melted fat into the tube that when the thermometer is inserted the bulb will be a little more than covered by the fat. The column of fat should then be about one and one-fourth inches in height. The thermometer, which is inserted to near the bottom of the tube, is firmly secured by a perforated cork. The fat is now cooled well down below its melting-point by immersing in cold water. When this is done, take the apparatus from the water, remove the rubber band and wipe dry. Then suspend the thermometer with the tube and fat attached, in an Erlenmeyer flask, or other convenient air bath, securing it by means of a cork. Place on a water bath and as the temperature slowly rises note the point at which the fat begins to protrude quite perceptibly, also the point at which the first drop falls, and the point at which the fat becomes clear. For the latter, a small cork is inserted to prevent the fat from running out. Then remove the cork, and as the fat runs out notice its consistency, whether thin or viscous," is objectionable on account of the volume of substance used, which is never alike in duplicate determinations, and the manner of applying the heat, which at best is crude and subject to unequal variations of temperature on different points of the apparatus.

The old thermometer bulb method, which is as follows: "A thermometer with a round bulb is placed through a perforated and slit cork into a spacious Erlenmeyer. The apparatus, as it is then made up, is placed upon an asbestos plate, heated by a Bunsen burner. When the drop point is to be taken the bulb is coated with a thin coat of the fat or wax to be used, allowed to cool and then placed in the flask and ready to be gradually heated," is also open to harsh criticism for the same reasons, and more so on account of the different size of thermometer bulbs and the varying amount of fats or waxes which the chemist melts upon the bulb. The organic capillary method is very good and gives excellent results, but cannot be used here for comparison, on account of it being a melting point apparatus pure and simple. The only method for taking the drop points (melting points) which is not open to the above criticisms and in our opinion should be adopted by the chemists and laboratories is the Ubbelohde method and apparatus, which is as follows: The apparatus consists of a thermometer, upon which is fastened a brass, nickel or German silver tube, perforated with one small hole in the side, for the escape of gases. On the bottom of the metallic tube, which is slit, is fitted a small glass tube open at both ends, the lower end opening smaller than the upper, which fits into the metal cylinder and encases the thermometer bulb. (Ubbelohde Handbuch der Chemie und Technologie der Oele und Fette, Vol. I., page 324, Leipzig S. Hirzel, 1908.) When the apparatus is ready for use, the small glass cap is taken off, filled with the substance to be examined, allowed to cool and when still soft is pressed into the metal cylinder up and around the thermometer bulb. In order to get the same amount of fat or wax into the cap, each end is scraped evenly before it is placed on the thermometer. When the wax or fat is thoroughly cool the protruding wax or fat at the lower end is scraped off even with the bottom of the cap. The thermometer with the substance is then placed into a perforated and slit cork and fitted into a test tube. This whole apparatus is then placed in a beaker of water upon an

asbestos plate, and heated with a burner so that the temperature rises about 1 degree per minute.

The following are the results of the three methods, as compared with each other:

#### Melting points (drop points).

##### A. L. C. A. method.

	Protrude. ° C.	Drops. ° C.
Beeswax . . . . .	58	59½
Carnauba wax, No. 3 . . . . .	76	78
Carnauba wax, No. 1 . . . . .	78	86
Ceresin (white) . . . . .	56	64
Ceresin (yellow) . . . . .	50	58
Japan wax . . . . .	40	52
Paraffin wax . . . . .	52	54
Wool fat . . . . .	43	45
Stearic acid . . . . .	49½	51

##### Drop point (thermometer bulb) method.

	° C.
Beeswax . . . . .	59.7
Carnauba, No. 3 . . . . .	82
Carnauba, No. 1 . . . . .	81
Ceresin (white) . . . . .	65.3
Ceresin (yellow) . . . . .	66.6
Japan wax . . . . .	42
Paraffin wax . . . . .	55.5
Wool fat . . . . .	45.5
Stearic acid . . . . .	49.7

##### Ubbelohde method.

	Protrude. ° C.	Drops. ° C.
Beeswax . . . . .	61	62
Carnauba wax, No. 3 . . . . .	78	82.75
Carnauba wax, No. 1 . . . . .	79	80
Ceresin wax (white) . . . . .	52.5	62
Ceresin wax (yellow) . . . . .	44	58
Japan wax . . . . .	38.5	53
Paraffin . . . . .	50	53
Wool fat . . . . .	34.5	38
Stearic acid . . . . .	45.5	48

We have adopted the Ubbelohde method in our laboratories on account of the fineness of the apparatus, the accuracy of the results, due to the small amount of material used, the absolutely equal amounts of material used in each determination, the equal heating of the apparatus and the small liability of breaking the thermometer bulb, which, in the A. L. C. A., is very large, especially with hard waxes. We wish to thank E. C. Lane for his assistance in the above determinations.

Milwaukee, Jan. 26, 1909.

LABORATORY OF CHIEF CHEMIST OF PFISTER & VOGEL LEATHER COMPANY.

## Analysis of Barks.<sup>1)</sup>

### Rinden-Analysen. — Analyses des écorces.

By Dr. LOUIS E. LEVI and EARLE V. MANUEL S. B.

In former articles, written by one of us, on the analysis of different barks, leaves and woods, we had the pleasure of giving to the readers of this journal the composition of the different materials which came to our special notice, viz.: Cuban, Argentinian, Nicaraguan, Wisconsin materials, the horse chestnut and the oak. As these researches are becoming more interesting every day on account of the depletion of our forests and also from the standpoint of scientific knowledge, we again take up this subject. We know very well that many of the materials which come to our notice contain not enough tannin to be of interest to the manufacturer of leather or extracts, yet for the purpose of enriching the general literature, which is still lacking in a great many points, we offer the results of our investigations without further apology.

The following are the results of analysis of the barks:

Kind.	Sol. solids. Pct.	Non- tannin. Pct.	Tan- nin. Pct.
Ludington, Mich.—			
Soft maple . . . . .	5.40	2.58	2.82
Hard maple . . . . .	2.05	1.70	0.35
Oshkosh, Wis.—			
Black ash . . . . .	4.92	4.81	0.11
Nappanee, Ind.—			
White oak . . . . .	3.64	1.36	2.28
New Orleans, La.—			
Cypress . . . . .	1.60	1.10	0.50
E. Jordan, Mich.—			
White pine . . . . .	3.07	2.08	0.99
Atlanta, Ga.—			
Yellow pine . . . . .	2.73	1.86	0.87
Bayfield, Wis.—			
Northern spruce . . . .	10.69	4.11	6.58
Ludington, Mich.—			
Basswood . . . . .	2.22	1.60	0.62
Birch . . . . .	1.61	0.49	1.12
Beech . . . . .	3.22	2.18	1.04
Arizona, La.—			
Red oak . . . . .	14.49	5.08	9.41
Red oak . . . . .	16.07	4.95	11.12
Red oak . . . . .	10.25	4.86	5.39
Red oak (green) . . . .	12.18	4.94	7.24
Red oak (green) . . . .	8.54	2.85	5.69
Sweet gum . . . . .	12.00	4.43	7.57
White oak . . . . .	8.42	3.31	5.11

<sup>1)</sup> Reprint, kindly sent by the authors, from „Hide and Leather“, Chicago, Jan. 2nd, 1909.



	Sol. solids. Pct.	Non- tannin. Pct.	Tan- nin. Pct.
White oak (green) . . . . .	7.87	2.71	5.16
White oak (green) . . . . .	11.60	4.42	7.18
White hickory . . . . .	17.70	8.22	9.48
White hickory . . . . .	16.96	7.13	9.83
White hickory . . . . .	9.38	4.43	4.95
White hickory (green) . . . . .	12.97	6.49	6.48
White ash . . . . .	32.14	27.65	4.49
White ash (green) . . . . .	10.05	5.32	4.78
Yellow pine (short leaf) . . . . .	7.53	4.15	3.38
Yellow pine (short leaf) . . . . .	8.02	2.35	5.67
Chestnut oak . . . . .	7.57	3.02	4.55
Cypress . . . . .	4.32	2.61	1.71
Burr oak (green) . . . . .	9.00	3.38	5.62

We hope to continue this work on these lines. When completed it will give to the public interested in barks and woods used in the tanning industry, a complete record of all the material in the wooded sections of the United States

Milwaukee, Jan. 2., 1909.

LABORATORY OF CHIEF CHEMIST OF PFISTER & VOGEL LEATHER COMPANY.

Extracts from                      Auszüge aus anderen                      Extraits  
other Journals:                      Zeitschriften:                      d'autres journaux:

***Neues Verfahren zum Schwärzen und Färben von Leder,  
speziell Chromleder. (Amerikanisches Patent.)***  
(Magyar Bőripar No. 1, Januar 1909.)

Das Verfahren beruht darauf, dass man das zu färbende Leder erst mit einer Lösung von mangansaurem Kali behandelt, es dann der Wirkung einer geeigneten Eisensalzlösung aussetzt und zuletzt noch eine verdünnte Abkochung von Blauholz oder sonst eines passenden vegetabilischen Färbe- oder Gerbmateriale anwendet. Man verfährt dabei wie folgt: In ein Walkfass bringt man etwa 450 Pfund Leder mit 30 Gallonen Wasser, schliesst den Deckel und setzt dann, wenn man das Fass in Bewegung gebracht hat, die Lösung des mangansauren Kalis durch die hohle Achse dem Inhalt des Fasses zu. Zur Herstellung genannter Lösung löst man 2 1/2 Pfund mangansaures Kali in 45 Gallonen Wasser auf und setzt ebensoviel Salzsäure von 21° Bé zu. Nach einer Walkdauer von 10 Minuten lässt man die Brühe durch die Öffnung ablaufen und ersetzt sie durch die Eisensalzlösung. Die Herstellung derselben geschieht in der bekannten Weise durch Auflösen von Eisen in verdünnter Essigsäure, an deren Stelle man auch Tropfbier oder sonst eine essighaltige Flüssigkeit nehmen kann. Eventuell kann man noch Eisenvitriol oder ein anderes Eisensalz zusetzen. Die Lösung, die eine Stärke von 10° Bé haben

soll, muss vor dem Gebrauch mit 45 Gallonen Wasser per 2 Gallonen Schwärze verdünnt werden. Nach einer Wirkungsdauer von 10 Minuten lässt man diese Lösung ebenfalls abfließen und verwendet an ihrer Stelle die oben erwähnte Extraktlösung. Zur Herstellung derselben löst man in 45 Gallonen warmem Wasser 3 Pfund Blauholzextrakt oder ebensoviel eines anderen geeigneten Extraktes und setzt der Brühe 3 Pfund Soda zu. Hat diese Lösung ebenfalls 10 Minuten auf die Leder eingewirkt, dann ist der Färbeprozess beendet. Es folgt nun gründliches Waschen mit warmem Wasser nicht unter 110° Fahrenheit. Im Winter darf die Temperatur des Wassers 120°—125° Fahrenheit betragen. Die Leder werden nun ausgesetzt, gefettet und in beliebiger Weise entweder als mattes oder geglänztes Leder zugerichtet. Werden chromgegerbte Felle mit einer sauren Lösung von mangansaurer Kali behandelt, so verbindet sich das Letztere sofort mit dem Leder und dieses nimmt eine deutlich sichtbare braune Färbung an. Hierbei findet eine teilweise Reduktion des Kali statt, gleichzeitig werden alle Spuren von Schwefelsäure zerstört, die vom Hypobad mit herüber gebracht wurden. Folgt nun noch eine Behandlung mit Eisensalzen so wird sämtliches noch zurückgebliebene mangansaurer Kali zu einer unlöslichen Modifikation reduziert, das Eisensalz oxydiert und wird vom Leder vollständig aufgenommen. Die letzte Behandlung mit Blauholz und Soda erzeugt ein vollkommen unlösliches und permanentes Schwarz, welches vom Leder nicht mehr entfernt werden kann und ebensolange wie dieses hält. Die in der Lösung enthaltene Soda dient dazu, alle von der früheren Behandlung noch zurückgebliebenen Spuren von Säuren zu neutralisieren. Der ganze Färbeprozess vollzieht sich in einer Tour im Walkfass, wodurch eine grosse Ersparnis an Arbeit und Zeit erzielt wird. Da ausserdem für eine verhältnismässige grosse Anzahl von Fellen nur sehr geringe Quantitäten der angegebenen Chemikalien notwendig sind, erweist sich das Verfahren gegenüber den bisherigen Methoden als ein sehr praktisches und billiges. Durch das gründliche Auswaschen vor dem Aussetzen und Zetten wird alle von früheren Prozessen noch im Leder enthaltene Säure entfernt und damit die Gefahr des Auschlagens oder der Fleckenbildung nach dem Fertigmachen aufgehoben. K. C.

***Verfahren und Vorrichtung zum Auslaugen von Gerbmateriatien, Farbhölzern, Zuckerrüben und dgl. nach dem Gegenstromprinzip.***

Patentiert im deutschen Reiche vom 24. Februar 1907 ab.

den Herren Wilh. Wiegand, Merseburg u. Rich. Rieder, Frankfurt a. M.  
(„Leder-technische Rundschau“, technischer Teil von „Die Lederindustrie“  
[Deutsche Gerberzeitung]. No. 2).

Der Apparat zum Auslaugen von Gerbmateriatien, Farbhölzern, Zuckerrüben und dgl. besteht aus einem wagerecht angeordneten langen Behälter, sowie einer zur Ausführung des Verfahrens besonders geeigneten Vorrichtung. Das Wesen der Erfindung besteht darin, eine Vermischung der frisch in den Behälter eintretenden Auslaugeflüssigkeit mit den angereicherten Brühen und der Brühen verschiedener Stärke untereinander zu verhindern, ohne zu diesem Zweck in bekannter Weise Kammern oder dgl. in den Behälter einzubauen. Um dies zu erreichen wird bei dem Verfahren nach vorliegender Erfindung nur soviel Auslaugeflüssigkeit angewandt, dass auch beim Umrühren des

Extraktionsgutes die Flüssigkeit niemals und an keiner Stelle in grösseren Pfützen höher steht als das Gut, sodass die Bildung einer einen Konzentrationsausgleich ermöglichenden Flüssigkeitsschicht über dem Extraktionsgut vermieden wird und dieses gleichsam wie die Scheidewände der bekannten Kammern die Vermischung der verschieden starken Flüssigkeiten verhindert. Um auch ein Vermischen der letzteren am Boden des Auslaugebehälters zu vermeiden, wird zweckmässigerweise bei Ausübung des Verfahrens eine besondere Rühr- und Fördervorrichtung benutzt. Die Rühr- und Fördervorrichtung verhindert die Bildung von Pfützen sowohl im unteren wie im oberen Teil des Behälters.

Vorliegende Erfindung besitzt gegenüber den bekannten nach dem Gegenstromprinzip arbeitenden wagerechten Auslaugebehältern vor allem den grossen Vorteil, dass eine wesentlich einfachere und darum billigere Vorrichtung verwendet werden kann. Die ganze Vorrichtung kann im wesentlichen aus Holz hergestellt werden, was wegen der Angreifbarkeit von Eisen und dgl. durch Gerbebrühen von Wichtigkeit ist.

Bei Ausführung des Verfahrens wird das auszulaugende Material durch eine schräge Einwurfsrinne in einen trogförmigen, allseitig geschlossenen Behälter eingeschüttet. In diesem wagerecht angeordneten Behälter sind an einer durch ein Getriebe drehbaren Welle Schneckensegmente und in den Zwischenräumen zwischen diesen senkrechte Rührarme angeordnet. Die kontinuierliche Zuführung der Auslaugeflüssigkeit erfolgt durch eine Rohrleitung. Ebenso kann, falls gewünscht, Dampf durch Rohrleitungen in den Behälter eingeblasen werden. Die ebenfalls kontinuierliche Ableitung der angereicherten Flüssigkeit erfolgt durch ein Rohr, welches in bestimmter Höhe in den Behälter nahe der Einschüttrinne einmündet. Zur Entfernung des ausgegangenen Gutes ist am entgegengesetzten Ende des Behälters eine Auswurfvorrichtung angebracht.

Der Apparat ist hauptsächlich für die Auslaugung von Gerbmaterialeien bestimmt. Man verfährt dabei ungefähr in folgender Weise: Das frische Gut wird durch die Rinne eingeschüttet während durch die entsprechenden Rohre Wasser und Dampf in den Behälter eingelassen und die Förderschnecke in Umdrehung versetzt wird. Durch diese wird das Gerbmateriale ganz allmählich dem Auswurfende des Behälters entgegengeführt und dabei unter der Wirkung der Rührarme und Schneckensegmente mit der Auslaugeflüssigkeit gut durchgearbeitet. Der Zu- und Abfluss der Auslaugeflüssigkeit wird dabei stets so geregelt, dass auch beim Umrühren das Extraktionsgut im Behälter höher steht als die Auslaugeflüssigkeit. Diese kann infolgedessen nur allmählich vom Einflussende durch das Extraktionsgut hindurch nach dem Abflussrohr hin vorrücken, indem sie von Stufe zu Stufe das ihr vorgelagerte und entgegengeschobene Material durchdringt. Auf solche Weise gelingt es ohne Anwendung kostspieliger Vorrichtungen Brühen von hoher Konzentration in kontinuierlichem Betriebe zu erzielen. Laut dem 19. Jahresbericht der deutschen Gerberschule Freiberg wurde mit dem Extraktionsapparat „Automat“ eine Gerbmateriale Mischung von 6 Teilen Fichtenrinde, 2 Teilen Malettrinde und 1 Teil Dividivi bis auf 2,50% Rückstand an Gerbstoffen ausgelaut, Fichtenrinde allein bis auf 2,40% Rückstand.

K. C.

No. 354.

# Collegium.

17. IV. 1909.

## Die Genauigkeit der I. V. L. I. C.-Methode bei der Bestimmung der Nichtgerbstoffe.

*The accuracy of the I. A. L. T. C. method of detannisation.  
L'exactitude de la méthode de l'A. I. C. I. C. dans le dosage  
des non-tannants.*

Von Prof. H. R. PROCTER.

Bei der Redaktion eingelaufen am 18. III. 1909.

Grosse Bedenken sind laut geworden in Bezug auf die Genauigkeit der derzeitigen offiziellen Methode des I. V. L. I. C. von einigen deutschen Chemikern und besonders von dem Vereine der deutschen Extraktfabrikanten, die sich beharrlich ihrer Annahme widersetzt haben und im stillen an der bona fides der amerikanischen und englischen Chemiker gezweifelt haben, die für sich in Anspruch nahmen genaue Resultate zu erhalten. Solche Klagen waren vielleicht natürlich bei einer ungewohnten Methode und besonders bei einer empirischen, bei der es unbedingt notwendig ist, dass man sich auf das genaueste an die Vorschrift hält. Ich hatte daher gehofft, dass mit der Erfahrung die Schwierigkeiten verschwinden würden und damit zugleich auch die Bedenken der deutschen Chemiker. Diese Hoffnung hat sich in Bezug auf einzelne Personen in weitem Masse erfüllt, aber da die deutschen Extraktfabrikanten ihren Widerstand gegen die Methode beibehalten, so meine ich, dass es jetzt an der Zeit wäre nicht nur die ausserordentliche Genauigkeit der Methode in zuverlässigen Händen zu beweisen, sondern auch so weit wie nur irgend möglich die Einzelheiten anzugeben vermittels deren man diese Genauigkeit erhalten kann.

Zuerst will ich über das Chromieren und Waschen des Hauptpulvers sprechen und über das Anstellen des „blinden Versuches“, bei welchem der trockene Rückstand aus 100 ccm von mit dem Hauptpulver geschüttelten Wassers unter 5 mg sein soll, wie es die Vorschrift angibt, ein Betrag, von dem mehrere Chemiker behauptet haben, dass er unmöglich zu erlangen wäre. Nachfolgend gebe ich eine vollständige Beschreibung der Methode in allen ihren Einzelheiten, wie sie in meinem eigenen Laboratorium eingeführt ist zur Bestimmung der löslichen Stoffe im chromierten und gewaschenen Hauptpulver mit Hilfe des blinden Versuches.

Das Hauptpulver wird gewogen, sein Säuregehalt richtig eingestellt und dann während 1 Stunde gemäss den Vorschriften des I. V. L. I. C. chromiert.

Das chromierte Hauptpulver wird dann auf ein reines Stück Leinenzeug geschüttet, das sich in dem durchlochten Behälter einer Schraubenpresse<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> Die gewöhnliche deutsche Fruchtpresse (Preis hier 15 Shil.) die ungefähr 1 Ltr. fasst, habe ich recht befriedigend gefunden. Es ist praktisch einen oder zwei der inneren Behälter in verschiedener Grösse zu haben für grössere oder kleinere Mengen von Hauptpulver.

oder auch in einem Trichter befindet; die Teilchen, die an den Wänden der Flasche hängen bleiben werden mit Hilfe von destilliertem Wasser auf die Leinwand gebracht. Die Flüssigkeit lässt man dann abtropfen, nimmt die Leinwand mit dem Hautpulver aus der Presse, drückt mit der Hand aus, bringt es wieder in die Presse zurück und wendet Druck an. Jemehr Flüssigkeit in diesem Stadium entfernt wird, um so rascher wird das Hautpulver von Chloriden befreit, aber man muss darauf achten, dass der Druck nicht zu rasch angewandt wird, sonst kann die Leinwand platzen. Die Leinwand mit dem Hautpulver wird dann herausgenommen und das Letztere, das man während des ganzen nachfolgenden Prozesses immer in der Leinwand darin lässt, wird durch Reiben des Tuches zwischen den Händen gut aufgelockert und dann in die Presse zurückgegeben, die jetzt mit destilliertem Wasser aufgefüllt wird. Das Pulver wird mit einem Glasstab tüchtig durchgerührt bis alles Wasser abgelaufen ist, und wird dann wieder ausgedrückt. Es ist sehr wesentlich, dass das Pulver gut durchgerührt wird, sonst können sich Kanäle bilden, durch die das Wasser ablaufen kann und dadurch nur eine sehr geringe Waschwirkung ausüben wird. Dieser Prozess wird ungefähr 5 mal wiederholt; 50 ccm des letzten Anteiles von Waschwasser, das aus dem Pulver durch Pressen entfernt werden kann, werden auf Chloride geprüft. Hat man das Waschwasser geprüft und gefunden, dass es den Vorschriften des I. V. L. I. C. entspricht, so ist es ratsam den Waschprozess nochmals zu wiederholen vor dem endgültigen Ausdrücken, durch welches der Wassergehalt soweit reduziert wird, dass das Hautpulver fertig zum Abwiegen ist. Der Waschprozess soll ununterbrochen ausgeführt werden und auf keinen Fall darf das Hautpulver eine zeitlang stehen bleiben. Eine für 4 Doppel-Analysen notwendige Menge Hautpulver (ungefähr 60 gr lufttrockenes Pulver) kann in etwa 30 Minuten chloridfrei gewaschen werden, vorausgesetzt, dass der Prozess ununterbrochen ausgeführt wird. Das Pulver ist jetzt fertig zum Wiegen und wird von der Leinwand mit Hilfe eines Spachtels entfernt und in eine Schale oder irgend ein anderes zum Wiegen geeignetes Gefäß gebracht. Die letzten Spuren des Pulvers können dadurch entfernt werden, dass man die 4 Zipfel der Leinwand zusammenfasst und das Tuch mehrmals auf dem Tische aufschlägt, hierdurch wird sich das Pulver in der Mitte des Tuches ansammeln. Die weiteren Manipulationen werden genau so ausgeführt, wie bei der Gerbstoffanalyse beschrieben, nur dass man anstelle der Gerbstofflösung 100 ccm dest. Wasser verwendet.

Die folgenden Ursachen bewirken zu hohe Rückstände bei Ausführung der blinden Versuche:

1. Verunreinigungen im verwendeten destillierten Wasser. Das dest. Wasser soll beim Eindampfen von 100 ccm zur Trockene keinen wägbaren Rückstand hinterlassen.

2. Lösliche Stoffe von den Händen, wenn man die Flüssigkeit aus dem Pulver nach dem letzten Schütteln auspresst. Das Pulver kann in der Leinwand mit Hilfe eines Spachtels gegen die Seite des Trichters gepresst werden, um den letzten Rest der Flüssigkeit zu entfernen.

3. Lösliche Stoffe aus der Leinwand, die nach dem letzten Schütteln Verwendung findet. Die Tücher dürfen nur mit reinem Wasser ge-

waschen werden, keine Seife welcher Art darf Verwendung finden, zuletzt vor dem Trocknen darf nur mit dest. Wasser gewaschen werden.

4. Unvollkommene Unlöslichkeit des verwendeten Kaolins. Mehrere beträchtliche Fehler waren kürzlich auf diese Ursache zurückzuführen.

5. Vorhandensein von Staub bei dem Rückstand in der Schale. Das Eindampfen soll so ausgeführt werden, dass Zutritt von Staub so gut wie ausgeschlossen ist, und die Schale soll nach vollständigem Eindampfen so rasch wie möglich in den Trockenschrank überführt werden.

6. Die Verwendung eines Hautpulvers, das nach seiner Herstellung länger als nur wenige Stunden gestanden hat.

Die folgende Tabelle enthält die Ergebnisse von solchen blinden Versuchen mit verschiedenen Hautpulvern. Die Bestimmungen in Kolonne I und II wurden von verschiedenen Assistenten, und diejenigen in Kolonne III von Studenten ausgeführt, die zum erstenmale Gerbstoffanalysen machten. Die Resultate sind nicht in Bezug auf Genauigkeit ausgewählt, sondern enthalten alle Bestimmungen, die zu jener Zeit mit den betreffenden Hautpulvern ausgeführt worden waren. Es wurde später gefunden, dass das dest. Wasser nicht ganz befriedigend war, sondern einen Rückstand von 0,0004 gr hinterliess, der noch von jeder Bestimmung abgezogen werden muss. Ähnliche Versuche wurden mit einer Probe von Freiburger Hautpulver ausgeführt, gaben aber weniger zufriedenstellende Resultate; dieselben sind hier nicht angeführt, da ohne Zweifel die Qualität des Hautpulvers inzwischen verbessert wurde.

Rückstand von 100 ccm erhalten aus blinden Versuchen.

Amerikanisches-Hautpulver	Wiener-Hautpulver	Wiener-Hautpulver
I.	II.	III.
0,0023 gr	0,0003 gr	0,0042 gr
0,0026 „	0,0000 „	0,0042 „
0,0013 „	0,0020 „	0,0036 „
0,0006 „	0,0036 „	0,0040 „
—	0,0030 „	0,0048 „
—	0,0020 „	0,0040 „
—	0,0023 „	0,0046 „
—	0,0036 „	—
—	0,0026 „	—
Mittel: 0,0017 gr	0,0022 gr	0,0042 gr

Wie wichtig es ist das Hautpulver, nachdem es genügend von Chloriden befreit ist und die vorgeschriebene Prüfung mit chromsaurem Kali bestanden hat, noch durch ein weiteres Auswaschen und Ausdrücken zu reinigen, geht aus den folgenden Resultaten hervor.

Wenn der erlaubte Zusatz von n/10 Silbernitratlösung zu 50 ccm von 4 auf 2 Tropfen herabgesetzt würde, so würde jedenfalls immer ein genügendes Auswaschen erreicht werden.<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> Die Probe mit 4 Tropfen Silbernitratlösung zeigt etwa 2,3 mg NaCl auf 50 ccm Waschwasser an. Natürlich würde eine grössere Menge erhalten werden, wenn man einen blinden Versuch anstellt durch Schütteln mit nur 100 ccm Wasser. In Fällen wo man im Zweifel ist, ist es daher angebracht einen solchen blinden Versuch mit dem fertigen Hautpulver zu machen, welches man später für die Analyse gebrauchen will.

	Nach der Prüfung auf Chloride	Nach 1 weiteren Auswaschung	Nach 2 weiteren Waschungen
Rückstand aus 100 cem	0,0060	0,0033	0,0030
dest. Wassers geschüttelt	0,0063	0,0023	0,0030
mit Hautpulver.	0,0040	0,0010	0,0013
	<u>0,0054 gr</u>	<u>0,0022 gr</u>	<u>0,0020 gr</u>

Was nun die Uebereinstimmung der Analysen selbst betrifft so sollen die nachfolgenden Zahlen von 31 Analysen angegeben werden, die in dem Universitäts-Laboratorium von verschiedenen Analytikern ausgeführt wurden, um zu prüfen ob irgend welche Differenzen in den Resultaten bei Verwendung von Amerikanischem und Wiener Hautpulver sich zeigen würden. Diese Analysen wurden in derselben Weise ausgeführt, wie die gewöhnlichen Handelsanalysen, und es wurde nicht mehr Sorgfalt zur Erzielung grösserer Genauigkeit verwendet, als wie sie bei jeder Analyse, die hier ausgeführt wird, üblich ist; jede Zahl repräsentiert den Mittelwert aus 2 Analysen, wie es für Handelsanalysen vorgeschrieben ist. Die Zahlen enthalten alle Analysen, die zum Vergleiche der Hautpulver ausgeführt wurden, ohne irgend welche Auswahl oder Auslassung, und erstrecken sich auf Sumach, Lentiscus, Mimosa- und Mangrove-Rinden, Kastanien- und Eichenholz-Extrakte. Sie sind daher in keinem Sinne „Parade-Analysen“.

(Siehe nebenstehende Tabelle.)

Betrachten wir nun die Resultate so wird man bemerken, dass die grösste Abweichung zwischen 2 Zahlen 3 Milligramme beträgt, was bei einem Eichenholzextrakte etwa 0.13% entspricht; die mittlere Differenz ist unter 1 Milligramm unter Berücksichtigung der Fehler nach beiden Seiten; und die Gesamtsumme der Differenzen, wenn man diejenigen der einen von denen der anderen Seite abzieht, ist unter 1 Milligramm. Dies beweist, dass die Bestimmung der Nichtgerbstoffe durch Schütteln mit Hautpulver gemäss den Vorschriften des I. V. L. I. C. eine Methode von grosser Genauigkeit darstellt und gerade so exakt ist wie irgend eine andere alltägliche chemische Bestimmung, z. B. die Bestimmung der Feuchtigkeit durch Trocknen, und dass zwei verschiedene Hautpulver von guter Qualität, die getrennt von einander chromiert und ausgewaschen und auf den gleichen Gehalt an Säure gebracht wurden, auch absolut identische Resultate ergeben werden. Diese Bestimmung der Nichtgerbstoffe ist nun aber der einzige Punkt, in welchem die jetzige offizielle Methode von der alten abweicht und soweit wie meine Erfahrung reicht, ist es ganz unmöglich eine Reihe von Zahlen von gleichguter Uebereinstimmung mit Hilfe der Filtermethode zu erzielen, mit irgend welchem Hautpulver, wie sorgfältig dies auch immer hergestellt sein möge.

Es kann eingewendet werden, dass dies alles noch nicht beweist, dass verschiedene Analytiker mit verschiedenen Proben Resultate von guter Uebereinstimmung erhalten werden, und ich stimme zu, dass es dies nicht tut. Es kann aber keine Methode ausgedacht werden, die die häufig auftretenden Fehler vermeidet, die durch ungenaues Musterziehen von Seiten der Auftraggeber entstehen, und keine Methode wird die Nachlässigkeit und Untauglichkeit gewissenloser Chemiker verhüten; aber die angeführten Resultate zeigen, dass solche Differenzen durch geschickte und sorgfältige Arbeit zu vermeiden sind und nicht von der Verschiedenheit des Hautpulvers oder irgend einer anderen ausserhalb der Kontrolle des Chemikers stehenden Ursache abhängig sind.

Ergebnisse mit Amerikanischem und Wiener Hautpulver.  
Nichtgerbstoff-Rückstände aus 60 ccm.

Material:	Gramme per Liter	Amerikan. Hautpulver	Wiener Hautpulver	Differenzen:	
				Amerikan. gegen Wiener Hautpulver mehr	Amerikan. gegen Wiener Hautpulver weniger
Sumach . . . . .	15	0,1210	0,1210	—	—
„ . . . . .	15	0,1192	0,1198	—	0,0006
„ . . . . .	15	0,1246	0,1230	0,0016	—
„ . . . . .	15	0,1224	0,1220	0,0004	—
„ . . . . .	15	0,1246	0,1232	0,0014	—
„ . . . . .	15	0,1194	0,1194	—	—
„ . . . . .	15	0,1242	0,1236	0,0006	—
„ . . . . .	15	0,1268	0,1270	—	0,0002
„ . . . . .	15	0,1166	0,1188	—	0,0022
„ . . . . .	15	0,1170	0,1192	—	0,0022
„ . . . . .	15	0,1190	0,1204	—	0,0014
„ . . . . .	15	0,1196	0,1190	0,0006	—
„ . . . . .	15	0,1194	0,1190	0,0004	—
„ . . . . .	15	0,1210	0,1212	—	0,0002
„ . . . . .	15	0,1220	0,1230	—	0,0010
Lentiscus . . . . .	24	0,2296	0,2310	—	0,0014
„ . . . . .	25	0,2410	0,2418	—	0,0008
Mimosa . . . . .	11	0,0534	0,0548	—	0,0014
Natal-Mimosa . . . . .	10	0,0758	0,0746	0,0012	—
„ „ . . . . .	8	0,0760	0,0730	0,0030	—
„ „ . . . . .	9	0,0772	0,0774	—	0,0002
„ „ . . . . .	8	0,0728	0,0756	—	0,0028
Mangrove-Rinden-Extr.	6	0,0788	0,0794	—	0,0006
Eichenholz-Extrakt . .	16	0,1438	0,1418	0,0020	—
„ „ . . . . .	16	0,1362	0,1366	—	0,0004
„ „ . . . . .	14	0,0468	0,0464	0,0004	—
„ „ . . . . .	15	0,1214	0,1212	0,0002	—
„ „ . . . . .	15	0,1128	0,1128	—	—
„ „ . . . . .	15	0,0928	0,0910	0,0018	—
„ „ . . . . .	15	0,0876	0,0872	0,0004	—
Kastanien-Extrakt . .	13	0,0504	0,0500	0,0004	—
Gesamtzahl 31 Analysen		3,5132	3,5142	0,0144	0,0154
				Summe . . .	0,0298
				Differenz . . .	0,0010
				Mittel . . .	0,00096

Es wurde darauf hingewiesen, dass, wenn ein Chemiker 2 Analysen zu gleicher Zeit als Duplikate ausführt, diese gute Uebereinstimmung zeigen, es dennoch schwierig für ihn ist, dasselbe Resultat zu einer späteren Zeit wieder zu erhalten; und es ist unmöglich zu beweisen, dass dies nicht der Fall ist, besonders wenn ein neues Muster gezogen werden muss, da nur wenig Extrakte in ihrem Gehalte gleich bleiben, sondern durch Gährung im Gesamtlöslichen



und im Gerbstoffgehalt und auch durch Absetzen der schwerlöslichen Bestandteile sich ändern, sodass man nicht dafür garantieren kann, dass zwei zu verschiedener Zeit gezogene Proben absolut gleich sind. Feste Extrakte ändern ebenfalls ihren Feuchtigkeitsgehalt und wohl auch ihre Löslichkeit, und ein richtiges Musterziehen, selbst wenn es mit der grössten Sorgfalt ausgeführt wird, ist keineswegs leicht. In meinem Laboratorium werden die fein gemahlenen festen Materialien vor dem Abwiegen immer erst in der Schüttelmaschine durchgemischt.

Die nachfolgenden Nichtgerbstoffbestimmungen, bei denen die Analysen immer mit derselben Lösung aber von verschiedenen Assistenten ausgeführt wurden, von denen jeder sein Hauptpulver selbst chromierte und die Zahlen des anderen Herrn nicht kannte, beweisen indessen, dass die Bestimmungen der Nichtgerbstoffe übereinstimmen werden, wenn sie mit dem gleichen Material ausgeführt wurden. Hier sind ebenfalls wieder alle Resultate, gute wie schlechte einer Analysenreihe angeführt.

Resultate von Doppelanalysen, die von unabhängig von einander arbeitenden Analytikern ausgeführt wurden.

Material	grm per Ltr.	Duplikat I	Duplikat II	Analytiker
Sumach „40“	15	0,1216 = 16,21% 0,1214 = 16,18%	0,1212 = 16,16% 0,1210 = 16,13%	H. Br. W. T.
Extrakt „54“ enthält Fichtenholz-Extr.	14	0,0636 = 9,08% 0,0624 = 8,91%	0,0632 = 9,02% 0,0616 = 8,80%	S. H. H. Br.
Extrakt „333“	14	0,0666 = 9,51% 0,0660 = 9,42%	0,0658 = 9,4 % 0,0662 = 9,45%	S. H. W. T.
Quebracho - Extrakt (fest) „2628“	6	0,0318 = 10,60% 0,0330 = 11,00%	0,0308 = 10,26% 0,0332 = 11,06%	S. H. W. T.
Quebracho - Extrakt (fest) „2563“	6	0,0312 = 10,40% 0,0322 = 10,73%	0,0318 = 10,60% 0,0306 = 10,20%	S. H. W. T.
Schwedische Kiefern- Rindenextrakt.	22	0,2336 = 21,23% 0,2336 = 21,23%	0,2334 = 21,12%	W. T. W. T.

Zur weiteren Prüfung der verhältnismässigen Genauigkeit der offiziellen Bestimmung der Nichtgerbstoffe, wandte ich mich an eine Anzahl englischer Extraktfabrikanten und Grosshändler, von denen ich wusste, dass sie in ausgedehntem Masse die Resultate von verschiedenen Chemikern mit der neuen Methode in Bezug auf Uebereinstimmung unter sich geprüft hatten, und bat um Auskunft über die erhaltenen Resultate; ich erhielt im ganzen die Resultate der Analysen von 20 verschiedenen Extrakten, von denen jeder von 2 oder 3 verschiedenen Chemikern, von denen ich in manchen Fällen nicht einmal die Namen kannte, untersucht worden war. Um nun den Grad der erhaltenen

Uebereinstimmung festzustellen, wurde die Durchschnittszahl von jedem Material berechnet und die Summe der Differenzen von diesen Mittelzahlen genommen, ohne Rücksicht darauf ob sie + oder — waren. Eine Reihe von 3 Analysen wurde weggelassen wegen eines augenscheinlichen Schreibfehlers in einer Analyse, deren Zahlen zusammen 102,3% ergaben. Bei den übrig bleibenden 51 Analysen betrug die Durchschnittsdifferenz von der Mittelzahl 0.39%. Um nun auch bis zu einem gewissen Grade die Genauigkeit der Arbeit und des Musterziehens zu vergleichen, wurden die Wasserbestimmungen derselben Extrakte auf gleiche Weise betrachtet und zeigten einen mittleren Fehler von 0.31%. Zur weiteren Kontrolle wurden die Nichtgerbstoffzahlen von den 66 Analysen, die nach der Filtermethode mit Prof. Paesslers schwach chromiertem Hautpulver ausgeführt worden waren von den Herren Arnoldi, Bosch, Moll, Philip, Sichling, Seidel und Veit als den Mitgliedern der deutschen Analysenkommission, und über die Herr Prof. Paessler im Collegium 1908, Seite 218 u. f. berichtet hat, auf ganz gleiche Weise behandelt, und zeigten einen mittleren Fehler von 0.42%. Da in diesem Falle die Muster von Herrn Prof. Paessler selbst als identisch ausgesandt worden waren zusammen mit einem identischen Hautpulver, und da die angeführten Namen jeden Verdacht auf Nachlässigkeit oder ungenaue Arbeit ausschliessen, während auf der anderen Seite die Analysen nach der Schüttelmethode von Handelschemikern mit Proben die für Handelszwecke gezogen worden waren und mit den verschiedensten Hautpulvern ausgeführt wurden. so ist ein Vergleich der Resultate jedenfalls recht interessant.

Die meisten dieser Extraktfabrikanten geben jetzt zu, dass die derzeitigen Resultate nach der Schüttelmethode bessere Uebereinstimmung zeigen als die früheren nach der Filtermethode, und mehrere grössere Firmen sind jetzt warme Fürsprecher zu Gunsten der Aenderung; Klagen über die neue Methode kommen fast nur noch in Bezug auf die mangelhafte Prüfung der Farbe, kaum noch in Bezug auf die eigentliche Gerbstoffbestimmung vor.

Zum Schlusse möchte ich sagen, dass das Beweismaterial, das ich vorgebracht habe, mir doch unbedingt die überlegenere Genauigkeit (oder wenigstens die Uebereinstimmung) der Resultate nach der Schüttelmethode festzustellen scheint im Vergleich sowohl mit der alten Filtermethode, wie auch mit Prof. Paesslers-Methode mit schwach chromiertem Hautpulver. Wenn ich auch als Vorsitzender der Analysenkommission stets mit Freuden jede Verbesserung, die mir sowohl in Bezug auf Genauigkeit wie auch auf Schnelligkeit der Ausführung vorgeschlagen wird, erörtern werde, so bin ich doch der Meinung, dass die Streitfrage, soweit sie die alte Filtermethode betrifft, nun begraben ist, wenigstens was mich betrifft.

---

Extracts from	Auszüge aus anderen	Extraits
other Journals:	Zeitschriften:	d'autres journaux:

**Manufacture of Artificial Leather.** A. Woosnam, London.

(Eng. Pat. 4536. Feb. 28, 1908).

A substance such as paper, fabric, felt or other material which will act as a foundation, is coated with an adhesive and finely ground leather is

distributed evenly over the surface. After drying, the coated surface is drawn over rotating emery rollers, thus removing the fibrous ends, and giving a smooth uniform surface. Hide powder may be used instead of ground leather, the tannage being effected after it has been applied to the foundation.

H. Br.

***Decolourising Tanning Extracts.*** C. Feuerlein.

(Engl. Pat. No. 25,182. Aug 27, 1907).

The invention relies on the utilisation of the strong reducing powers of chromous compounds, those of the protoxide type as indicated by the formula  $\text{CrO}$ . Chromous chloride  $\text{CrCl}_2$ , sulphate  $\text{CrSO}_4$ , or Acetate  $\text{Cr}(\text{CO}_2\text{CH}_3)_2$  when used in small amount effect a complete and permanent decolourising action.

Mangrove extract with addition of chromous acetate in the cold, but better at a temperature of  $70^\circ\text{C}$ , is materially lightened in colour. The reaction is mainly chemical, the chromous compound being converted into chromic.

A physical action in the form of a partial masking of the red colour of mangrove extract by the dirty olive green tannin-chromic compounds, seems to be effected by such salts as chromic sulphate or chloride rendered basic.

H. Br.

***The colour valuation of tanning materials.*** H. C. Reed.

(J. Amer. Leather Chem. Assoc. 1908. 3. 382—385).

This article is a criticism of the methods in use for the measurement of colour in tanning extracts and the suggestion of a new method. It is pointed out that the „pelt test“, in which a piece of pelt is tanned with the extract in question, is not reliable, as even from the same liquor, different colour results are obtained on cow, calf, and sheep skin, and even on pieces of pelt taken from different parts of the same skin. In the case of the tintometer measurement whereby the colour is measured in relative strengths of red, yellow and black, the author suggests that it is open to doubt whether the colour is fixed on the skin, in the same proportion as indicated by the tintometer, and also, that in the hands of different analysts, the method gives varying results.

Experiments have been made with the first method, using other materials than pelt, namely cotton cloth, wool cloth, and white broadcloth. Solutions of various tanning extracts were made (strength  $25^\circ$  Barkometer), and after thoroughly wetting the cloth, it was steeped in the liquors for a definite time. The cloth was squeezed, washed with cold water, spread out on a glass plate and allowed to dry. The colour valuations with broadcloth proved to be most satisfactory, uniform results being obtained, allowing discrimination even between extracts made from the same crude material.

S. H.

---

Honorary Editor, Ehren-Redakteur, Rédacteur d'honneur  
Karl Schorlemmer in Worms a. Rh.

No. 355.

# Collegium.

24. IV. 1909.

I. A. L. T. C. — I. V. L. I. C. — A. I. C. I. C.

## Section Française de l'Association Internationale des Chimistes de l'Industrie du Cuir.

*Réunion du 3 Avril 1909.*

La séance est ouverte à 9 heures 15 du matin sous la présidence de Mr. Louis Meunier, président.

Sont présents: M. M. Jules Prévot, vice-président, Urbain J. Thuau, secrétaire, André Gagnard, trésorier, A. Caffin, Chambard, Cloutier, G. Jossier, Jouve, P. de Korsak, de la Bruère, Schell, Jules Vaillant.

Se sont fait excuser: M. M. J. Noyer, Gobley, André Henry, Beaud, Robert Loos, Mazau, Prévot père, Pineau, Chevraux.

Le président après avoir donné lecture de dépêches et lettres d'excuses aborde les questions administratives inscrites à l'ordre du jour.

1<sup>o</sup> — Projet de Statuts. Monsieur L. Meunier se faisant le porte parole de tous les membres qui veulent voir la Section Française de l'A. I. C. I. C. pleine de vitalité et fonctionnant elle même comme une véritable association, propose de faire des statuts spéciaux à la Section Française comme l'autorisent les règlements de l'A. I. C. I. C. Il demande de plus que l'élaboration de ces statuts soit confiée au bureau de la Section Française qui devra les communiquer à tous les membres avant leur adoption en assemblée générale.

Ce projet de statuts est adopté à l'unanimité et l'élaboration en est confiée au bureau.

2<sup>o</sup> — Commission de Réception pour le Congrès de l'A. I. C. I. C. en 1910 à Paris. Après avoir expliqué l'utilité et la nécessité d'une Commission de réception pour le prochain Congrès de l'A. I. C. I. C. en 1910 à Paris, le président propose que cette Commission comprenne les membres du bureau (M. M. Meunier, J. Prévot, U. J. Thuau et Gagnard) et différentes personnalités de la tannerie, personnalités faisant partie de la Section Française, M. M. Placide Peltereau, G. Jossier, Luc Colas, Combe et Prévot Père. Ces différentes propositions sont adoptées à l'unanimité.

3<sup>o</sup> — Commissions d'analyses et de recherches. Mr. L. Meunier rappelle la très intéressante proposition faite par Mr. Seymour-Jones au dernier Congrès de l'A. I. C. I. C., à Bruxelles, dans laquelle il montrait toute l'importance qu'il y avait pour les Chimistes du Cuir à étudier les questions industrielles. Ces questions d'ordre pratique, comme par exemple le procédé du picklage des peaux, la conservation et la désinfection de la peau, le charbon, la détermination des différentes substances contenues dans les jus tanniques et leur influence sur le tannage, l'influence des différents savons et graisses sur



Arbeit über die Verwendung des Zeiss'schen Eintauchrefraktometers für die Gerbstoffanalyse.<sup>2)</sup>

Herr Appellius, der Leiter unseres Laboratoriums, machte mich auf den Wert, den diese Methode eventuell auch für die Praxis haben könnte, aufmerksam und veranlasste mich, eine grössere Anzahl von Bestimmungen mit dem Refraktometer genau nach den Zwick'schen Angaben auszuführen. Ich arbeitete mit einem Refraktometer, welches von der Firma Zeiss in lebenswürdiger Weise Herrn Appellius für Untersuchungen überlassen worden war.

Vorausschicken möchte ich gleichzeitig, dass ich genau nach den Angaben arbeitete, wie sie von Zwick in seiner ausführlichen Abhandlung in der Deutschen Gerberzeitung gemacht worden sind.

Die von mir gefundenen Faktoren, von Zwick Aequivalentzahlen genannt, geben also ebenfalls an, wie viel Prozente Gerbstoff ein Skalenteil darstellt. Die Nichtgerbstofflösungen wurden nach der jetzt vorgeschriebenen Schüttelmethode des I. V. L. I. C. hergestellt und zwar bei allen von mir ausgeführten Untersuchungen.

**Tafel I.**  
**Zusammenstellung der Aequivalentzahlen.**

		Nach Zwick		Nach der Gerberschule	
		Grenzzahlen	Mittel	Grenzzahlen	Mittel
1	Eichenrinde . . . . .	0,169—0,172	0,170	0,173—0,229	0,189
2	Eichenrindenextrakt . . . . .	—	—	0,175—0,181	0,178
3	Eichenholz . . . . .	—	—	0,176—0,196	0,186
4	Eichenholzextrakt . . . . .	—	—	0,198	—
5	Quebrachoholz . . . . .	0,168	—	0,151—0,176	0,167
6	Quebrachoextrakt . . . . .	—	0,168	0,171—0,187	0,180
7	Myrobalanen . . . . .	0,194—0,195	0,194	0,173—0,195	0,185
8	Malettorinde . . . . .	0,172	—	0,181—0,188	0,184
9	Mimosarinde . . . . .	—	—	0,152—0,170	0,162
10	Mangrovenrinde . . . . .	0,167—0,172	0,170	0,173—0,195	0,173
11	Mangrovenrindenextrakt . . . . .	—	—	0,183	—
12	Sumach . . . . .	0,179—0,182	0,181	0,179—0,180	0,180
13	Fichtenrinde . . . . .	0,192—0,193	0,193	0,175—0,198	0,187
14	Fichtenrindenextrakt . . . . .	—	—	0,193	—
15	Trillo . . . . .	—	—	0,179—0,194	0,183
16	Dividivi . . . . .	—	—	0,182—0,192	0,187
17	Weidenrinde . . . . .	—	—	0,168—0,231	0,192

Die gefundenen Aequivalentzahlen stimmen im allgemeinen mit den Zwick'schen überein. Dagegen finden sich im Gegensatz zu Zwick Zahlen selbst über 0,200. Die Mittelzahlen von Tafel I stellen die arithmetischen

<sup>2)</sup> Deutsche Gerber-Zeitung 1908, No. 158—167.  
Collegium 1908, 281, 285.  
Chemiker-Zeitung 1908, No. 32.

Mittel aus Tafel II—XVIII dar. Die Rubriken k und l dieser Tafeln lassen die Unterschiede erkennen, die sich ergeben, wenn man einmal die Analyse mit dem Mittelfaktor von Zwick und das andere Mal mit dem von mir gefundenen berechnet.

Tafel II zeigt die Analysenergebnisse von sechs Eichenrinden. Die erste wurde dreimal, die anderen zweimal gewichtsanalytisch analysiert und aus diesen Zahlen wurden die Äquivalentzahlen berechnet. Danach schwankt der Gerbstoffgehalt für einen Skalenteil zwischen 0,173 und 0,229, also um 0,056 d. h. dieselbe Eichenrinde einmal mit der Äquivalentzahl 0,173 und dann mit der Zahl 0,229 bewertet, würde, wenn für gerbende Substanz z. B. zwei Skalenteile abgelesen wurden, 9,6 Prozent resp. 12,7 Prozent gerbende Substanz ergeben. Differenz 3,1 Prozent. Verallgemeinert bedingt also eine Differenz von 0,018 in der Äquivalentzahl bei unserem Beispiel eine Schwankung von 1 Prozent im Gerbstoffgehalt des Materials. Vergewärtigt man sich die Berechnung der Analysen nach der Refraktometermethode:

$$\frac{\text{Skalenteile} \times \text{Äquivalentzahl} \times 1000}{\text{Ansatzmenge}}$$

$$\text{bei unserem Beispiel } \frac{2 \cdot 0,173 \cdot 1000}{36},$$

so muss die Differenz im Gehalt der gerbenden Substanz des Materials um so grösser werden, je kleiner die Ansatzmenge zur Analyse ist. Nehmen wir z. B. Trillo (Tafel XVI). Die Ansatzmenge beträgt 10 g. Der Gerbstoffgehalt für einen Skalenteil schwankt zwischen 0,179—0,194 = 0,015 Differenz, was bei Trillo einen Unterschied im Gehalt an gerbender Substanz von 3 Prozent ausmacht.

Während also bei Eichenrinde eine Differenz von 0,018 in der Äquivalentzahl bei 36 g Ansatzmenge einen Unterschied von 1 Prozent ausmacht, wird bei Trillo bei 10 g Ansatzmenge bereits durch eine Differenz von 0,005 1 Prozent Unterschied im Gerbstoffgehalt verursacht.

Aus diesem Beispiel ist ersichtlich, dass die Analysenergebnisse sehr schwanken, wenn man die für ein Gerbmateriale gefundenen verschiedenen Äquivalentzahlen zur Berechnung heranzieht und nicht die Mittelzahlen. Die grössten Schwankungen werden bei der Analyse hochprozentiger Materialien vorkommen.

Sechs vollkommen unter sich verschiedene Eichenrinden gelangten zur Untersuchung, und bei diesen verschiedenen Eichenrinden, die an und für sich nach der Gewichtsanalyse beurteilt vollkommen normal zusammengesetzt waren, wurden Faktoren gefunden, die zwischen 0,173 bis 0,229 schwankten. Da sich nun auch Schwankungen der Äquivalentzahlen bei anderen Gerbmateriale, wenn öfters untersucht, zeigten, so habe ich Bedenken gegen die Möglichkeit einer Gerbstoffbestimmungsmethode auf refraktometrischem Wege.

Um Momente zu finden, die die Äquivalentzahlen beeinflussen könnten, habe ich Untersuchungen nach verschiedenen Richtungen angestellt.

1. Ein Eichenholz im feuchten Zustande gemahlen (9,11 pCt. Wasser) ergab eine Äquivalentzahl von 0,196. Dasselbe Eichenholz erst getrocknet und dann gemahlen (6,4 pCt. Wasser) ergab eine Äquivalentzahl von 0,176.

2. Auch die Zeit, die zur Durchführung der Extraktion eines Materials gebraucht wird, hat einen Einfluss auf die Äquivalentzahl. Um dieses zu

beweisen, führte ich 2 Extraktionen nebeneinander aus. Eine während 4 Stunden ausgelaugte Eichenrinde ergab 0,192. Dieselbe Rinde, während 12 Stunden ausgelaugt, ergab 0,200 als Aequivalentzahl. Nach der Gewichtsanalyse untersucht, wurde in beiden Fällen keine Abnahme des Gerbstoffgehaltes, wohl aber eine Zunahme des Gehaltes an Nichtgerbstoffen gefunden. Eine Verschiedenheit der Aequivalentzahlen der Nichtgerbstoffe konnte auch festgestellt werden.

Es scheint also mit der Dauer der Extraktion eine Veränderung der Aequivalentzahlen vor sich zu gehen, während die Gewichtsanalyse keine so markanten Unterschiede liefert.

Dass neben der Dauer der Auslaugung auch die Erhitzung einen Einfluss ausübt, zeigen die zur Untersuchung herangezogenen ausgelaugten Materialien. Ich fand bei diesen Aequivalentzahlen von 0,209—0,265. Diese Zahlen sind bedeutend höher als die des ursprünglichen Materials. Ich finde hierin eine Bestätigung obigen Versuches.

An dieser Stelle möchte ich auch noch auf die von mir allgemein höher gefundenen Aequivalentzahlen der Extrakte hinweisen. Deshalb habe ich in den Tafeln für Extrakte die Aequivalentzahlen aufgeführt, die ich bei Extrakten wirklich gefunden habe, und nicht die Zahlen des ursprünglichen Materials. Mit diesen Zahlen habe ich dann auch die Berechnungen ausgeführt.

Höhere Aequivalentzahlen fand ich auch, wenn ich analysierte Auszüge im Vakuum bis zur Konsistenz eines käuflichen Extraktes eindampfte und den gewonnenen Extrakt dann wieder analysierte.

3. Ferner wurde noch folgender Versuch angestellt, um festzustellen, ob das Verregnen eines Gerbmateriels einen Einfluss auf die Aequivalentzahl ausübt. Eine Eichenrinde wurde jedesmal nach folgender Behandlung ausgelaugt (Auslaugedauer 4 Stunden):

a) nach dem Mahlen;

b) der Rest des Mahlgutes wurde 4 Tage bei 40° Celsius getrocknet;

c) hiervon der Rest, nach Entnahme der Analysenmenge, angefeuchtet und während 4 Tage bei 40° Celsius getrocknet.

Die Aequivalentzahlen stiegen von 0,192 über 0,197 auf 0,207.

(Schluss folgt.)

**Extracts from  
other Journals:**

**Auszüge aus anderen  
Zeitschriften:**

**Extraits  
d'autres journaux:**

#### *Die Herstellung von Lackleder.*

(Ledertechnische Rundschau, technischer Teil von „Die Lederindustrie“, No. 6, Jahrgang 1909.)

Die Vorbereitung und Gerbung der zu Lackleder geeigneten Ware dürfte allgemein bekannt sein, es kann somit gleich auf die Herstellung des Lackes übergegangen werden.

Die Anforderungen, die an einen guten, brauchbaren Lack gestellt werden, sind mannigfacher Art. Der Lack soll sich mit den Lederfasern innig verbinden, sodass ein Abblättern ausgeschlossen, er soll gut trocknen, damit selbst



bei heisser Temperatur kein Kleben vorkomme, er soll geschmeidig sein und weder bei Kälte, noch bei längerem Gebrauch ein Knacken und Brechen zeigen, ferner muss der Lack wasserdicht sein.

Um dem Lack diese Eigenschaften zu geben, ist es vor allem notwendig, ein völlig gereinigtes und abgestandenes Leinöl zu verwenden. Gewöhnliches Leinöl enthält, wie die meisten trocknenden Oele neben dem eigenen Fett eine nicht trocknende Substanz, genannt Palmitin. Beim Reinigen des Leinöls muss nun auf Entfernung dieser Substanz ganz besondere Sorgfalt verwendet werden.

Durch die Behandlung des Leinöls mit rauchender Salpetersäure wird das Palmitin in Palmitinsäure und Glycerin verwandelt, welche dann leicht an Blei oder Magnesium gebunden werden können, indem man die Säure eines dieser Metalle dem Oel beimengt.

Die Behandlung des Oeles mit rauchender Salpetersäure ist folgende:

Das von organischen Beimengungen völlig gereinigte Oel wird leicht angewärmt in einen Behälter gegossen, und zwar indem man 10/100 (1 pro mille) dieser Säure auf das Quantum Oel gerechnet in den leeren Behälter bringt und darauf das Oel unter fortwährendem starken Rühren eingiesst. Nach häufigem Rühren während der nächsten Tage lässt man den Inhalt abstehen und darauf die oben lagernde Menge ablaufen, während man den Satz nochmals durchrührt, nach einigen Tagen aufwärmt und filtriert. Diese Art der Reinigung des Leinöls dürfte nicht Jedermann so leicht gelingen, da doch etwas chemische Kenntnis der Oele dazu erforderlich ist.

Das zur Lackbereitung verwendete Leinöl soll recht lange gelagert sein, es muss völlig gelbe Farbe besitzen und durchsichtig sein. Das Trocknen des Leinöls ist eine einfache Oxydation desselben, welche das Oel in eine harte, durchsichtige Masse umwandelt. Während man meist chemische Mittel zur schnelleren Oxydation verwendet, kann aber auch die Firnisbereitung durch einfaches, anhaltendes Kochen ausgeführt werden. Es werden zur Firnisbereitung meist borsaures Mangan und Bleiglätte verwendet. Diese Trockenmittel wirken nicht nachteilig auf das Endprodukt, den Lack, nur ist zu berücksichtigen, dass sie, wenn mit dem Oel zusammen gekocht, die Farbe des Lackes verdunkeln, bei Herstellung von hellen Lacken ist es daher ratsam, diese Stoffe nachher beizufügen. Sorgfältigst ausgeführtes Kochen des Oeles ist Grundbedingung, um einen gut trocknenden, haltbaren Lack herstellen zu wollen. Das in offenen, eisernen Behältern abgelagerte Oel wird unter Zurücklassung des Bodensatzes vorgekocht und zwar, indem man in einem eisernen Kessel, der zu  $\frac{3}{4}$  seines Fassungsraumes gefüllt wird, das Oel auf 150° C. erhitzt. Diese Temperatur wird solange beibehalten bis die Schaumbildung unterbleibt, alsdann wird weitergefeuert bis zu 250° C. Bei dieser Temperatur ändert sich die Färbung des Oeles, der seitherige gelbe Ton verwandelt sich in einen blaugrünen und bei nicht genügender vorhergehender Ablagerung des Oels ist ferner eine faserige, zähe Ausscheidung zu bemerken; diese muss sorgfältig abgeschöpft werden, da die Eindickung dadurch verzögert, ja verhindert wird. Nach erfolgter Farbänderung und event. Ausscheidung lässt man das Feuer ausgehen, verhindert jedoch ein allzusehnelles Erkalten des Kesselinhaltes, indem man die Wandungen des Kessels mit Tüchern umgibt und einen gut sitzenden Deckel über den Inhalt stülpt. Am andern Morgen wird bei Einhaltung dieser Massregel

das Oel noch warm sein, es wird hierauf in schmale eiserne Behälter abgefüllt, woselbst die Abkühlung und Klärung weiter von statten geht. Der dabei entstehende Bodensatz muss abgeschieden werden. Das so vorgekochte und gereinigte Oel wird nun in einem Kessel, welcher etwa zur Hälfte vom Feuer bespült wird und bis mindestens zu dieser Höhe mit Oel gefüllt sein muss, rasch auf eine hohe Temperatur erhitzt. Bei einer erreichten Temperatur von  $350^{\circ}\text{C}$ . wird sich eine rötliche Haut auf der Oberfläche bilden, die immer beiseite geschoben werden muss. Dämpfe entwickeln sich immer stärker und beweisen, dass der Flammungstod des Oeles nicht mehr weit. Auf dieser Temperatur soll nun das Oel bis zu seiner Verdickung gehalten werden, welche ungefähr nach einem sechstündigen Kochen eintreten dürfte. Eine von Zeit zu Zeit vorgenommene Probeentnahme bei gleichzeitig raschem Erkalten derselben stellt fest, ob dieser Punkt erreicht ist. Ein kleines Quantum, dem Kessel entnommen, auf eine Glasplatte gestrichen, muss schnell trocknen, hart und glasig werden und darf keine ölige Kante zeigen. Zwischen Daumen und Zeigefinger genommen, muss es sich zu einem langen Faden ausziehen lassen. Ferner soll es, auf Papier gebracht, keinen Fettfleck hinterlassen. Ist dieser Punkt erreicht, so soll der Kesselinhalt durch Oeffnen der Feuertüren und Abzuglöcher, um die Luftzirkulation zu befördern, schnell auf ca.  $150^{\circ}\text{C}$ . abgekühlt werden.

Der so gewonnene Firniss wird jetzt mit den Trockenmitteln versetzt, und zwar wird dem auf der gleichen Temperatur gehaltenen Oel nach und nach ungefähr 3 Prozent (aufs Oel gerechnet) gemahlene Bleiglätte, oder die Hälfte dieses Quantums borsaures Manganoxydul (technisch reines) eingerührt und unter beständigem Rühren die Temperatur auf  $150^{\circ}\text{C}$ . einige Stunden gehalten. Alsdann kann das Rühren eingestellt werden, jedoch soll die Temperatur noch eine zeitlang gehalten werden, um das Absetzen der unreinen Stoffe zu ermöglichen. Hierauf wird der Inhalt durch Organtin in Behälter durchgeseiht. Oben beschriebene Art eignet sich zu farbigen Lacken. Die Trockenmittel färben, wie bereits bemerkt, bei den hohen in Anwendung kommenden Temperaturen die Oele braun, was bei schwarzen bzw. dunklen Lacken nichts schadet, aber bei hellen zu vermeiden ist. Bei der Herstellung von schwarzem Lack setzt man die Trockenmittel schon bei  $150^{\circ}\text{C}$ . zu. Die Farbe des so hergestellten Firnisses ist dunkler, für schwarzen Lack aber sehr gut geeignet. Zur Erzielung von Glanz und Härte, setzt man dem Oel bei  $250^{\circ}\text{C}$ . 5 Prozent vorher völlig geschmolzenen braunen Umbra oder 10 Prozent Angola oder Kaurikopal ebenfalls in geschmolzenem Zustande unter beständigem Rühren zu. Dem Grund- und Schwarzstrich setzt man gewöhnlich Kienruss oder Diamantschwarz bei, während dem letzten Lack ca. 3 Prozent Pariserblau an dessen Stelle beigegeben wird, ebenfalls eine kleine Menge Gummiarabicum.

Der Grund wird mittels eiserner Spachtel auf die abgepuffte Narben-seite der Leder aufgetragen und bezweckt die satte Ausfüllung der Poren. Nach Trocknung im warmen Raume wird die Oberfläche mit dem Bimsstein auf gepolsterter Unterlage glatt poliert, alsdann der Schwarzstrich nicht so dick wie der Grund mittels Pinsel aufgetragen. Das darauffolgende Trocknen geschieht im Lackofen bei einer Temperatur von  $40\text{--}50^{\circ}\text{C}$ . Der Auftrag des letzten Lackes erfolgt bei Anwendung sorgfältigster Vorsichtsmassregeln in völlig staubfreiem Raum mittels feiner Rosshaarpinsel oder der Lackspitze. Die zum jeweiligen Auftrag des Lackes nötige Flüssigkeit erzielt man, indem

man dem Lack vor der Benutzung das erforderliche Quantum Terpentinöl beimengt.

Jede Haut muss neben dem Trocknen im Ofen stets einige Stunden ins Freie kommen, um völlig trocknen, harten Lack zu erzielen, ferner benötigt der weisse Lack wenigstens einige Stunden die Sonnenstrahlen, um neben der Trocknung auch den notwendigen reinen weissen Ton hervorzubringen. K. C.

### **Vorschläge über das Salzen der Häute und Felle.**

(Der Ledermarkt No. 15, Jahrgang XXXI.)

In der letzten Sitzung des Börsenvereins der Häute-, Fell- und Lederbranche wurden folgende Vorschläge über das Salzen der Häute und Felle einstimmig als praktisch und den Kern der Sache treffend angenommen:

Auf den Abzug der Haut in möglichst trockenem Zustande ist der grösste Wert zu legen. Am besten dürfte dieses zu erreichen sein, wenn jede Haut in einem besonderen Korbe abgeschlachtet wird. Auch muss vor dem Schlachten der Platz, wo die Schlachtung stattfindet, jedesmal ordentlich von Blut und Wasser gereinigt werden.

Das Salzen der Häute hat nach dem Erkalten möglichst sofort zu erfolgen. Zum Salzen der Häute ist ausreichender Platz notwendig und die Salzung und Lagerung der Häute hat auf etwas geneigter Ebene zu erfolgen.

Zum Zwecke der Salzung ist die Haut ordentlich auseinanderzubreiten, besonders auch Klauen und Kopf, sodann ist dieselbe in der Längsrichtung bis etwas über die Mitte recht reichlich mit frischem Salz zu bestreuen und dann die andere Hälfte überzuschlagen, sodass Vorderklaue auf Vorderklaue und Hinterklaue auf Hinterklaue zu liegen kommt. Dann werden die Kopfteile und Vorder- und Hinterklauen nach innen etwas übergeschlagen, diese Teile, aber ganz besonders der Kopf ordentlich nachgesalzen und so die Häute aufgeschichtet. Auf diese Weise kann die Lake nach vorne langsam ablaufen.

Häute mit Horn und Kopfknochen sind insofern anders zu salzen, als hier der Kopf unbedingt nach unten über die schiefe Ebene herüber hängen muss, damit das Blut, welches sich in den Kopfknochen und Hörnern sammelt, ohne die Haut zu berühren, ablaufen kann.

Kalbfelle sind ordentlich auseinanderzubreiten. Auch da ist auf das Ausbreiten der Klauen und des Kopfes besonders zu achten, ebenfalls reichlich mit frischem Salz zu salzen und einfach aufeinanderzuschichten.

Nachdem die Häute und Felle in diesem Zustande 6 bis 8 Tage gelegen haben, werden sie aufgenommen, auseinandergebreitet und wo notwendig mit frischem Salze nachgesalzen und können dann gerollt und gebündelt werden. In dieser Weise behandelte Häute und Felle dürften selbst bei heisser Witterung gut erhalten bleiben und kaum jemals Salzflecken aufweisen. Auch bleibt die Fleischseite dieser Häute und Felle absolut rein und ansehnlich. R. L.

CORRECTION:

BERICHTIGUNG:

RECTIFICATION:

In No. 343 of Collegium, page 33, „Determination of water in sod oils“, under VII is a misprint, which should read **47.55** instead of 7.55.

Honorary Editor, Ehren-Redakteur, Rédacteur d'honneur  
Karl Schorlemmer in Worms a. Rh.

No. 356.

# Collegium.

1. V. 1909.

I. A. L. T. C. — I. V. L. I. C. — A. I. C. I. C.

Unser a. o. Mitglied

Herr **Alfred Pollak**

Chef der Lederwerke Plunder und Pollak, Leitmeritz (Böhmen) ist am 12. April d. J. gestorben. Der Verstorbene stand durch sein fachliches Wissen und durch die Grösse seines Betriebes in der ersten Reihe der österreichischen Lederindustriellen. (Died: Mr. Alfred Pollak. — Décédé: M. Alfred Pollak.)

## Das Zeiss'sche Eintauchrefraktometer und die Gerbstoffanalyse.

*The Zeiss immersion-refractometer and the tanning analysis. — Le réfractomètre à immersion de Zeiss et l'analyse des matières tannantes.*

Von JOHN SAGER.

Mitteilung aus dem Laboratorium der Deutschen Gerberschule zu Freiberg Sa.

(Schluss.)

Aus diesen Versuchen geht hervor, dass die Aequivalentzahlen durch verschiedene Ursachen derartig beeinflusst werden können, dass sie auf die Analysenresultate einen merklichen Einfluss ausüben. Erfahrungen der Praxis zeigen ja auch, dass der Gerbstoff bei Anwendung von Druck, Temperatur usw. sich verändert, und diese chemisch veränderten Stoffe werden wohl auch ein anderes Lichtbrechungsvermögen haben.

Versuche, ob sich Extraktgemische oder geringe Zusätze zu Extrakten, wie Melasse, Traubenzucker, anorganische Salze usw., refraktometrisch erkennen lassen, habe ich nicht gemacht. Ich verweise nur auf die von Zwick angestellten Versuche. Wollte man das Refraktometer in dieser Richtung mit Sicherheit benutzen, so dürften, meiner Meinung nach, die Aequivalentzahlen weit weniger veränderlich sein.

Wenn nun in frisch hergestellten Brühen schon derartige Schwankungen zu Tage treten, so ist die Annahme wohl nicht von der Hand zu weisen, dass auch Brühen im Betriebe ihre Aequivalentzahlen ändern werden. Dies ist auch tatsächlich der Fall. Ich beobachtete einen Farbengang und fand, dass je schlechter die Farben wurden, d. h. je mehr der Gerbstoffgehalt sank, desto grösser die Aequivalentzahlen wurden.

**Bestimmung der Äquivalentzahlen.**

Skalenteile für		Äquivalentzahlen für		100 cem Lösung enthalten nach der Schüttelmethode	
gerbende Substanz	Nicht-gerbstoffe	gerbende Substanz	Nicht-gerbstoffe	gerbende Substanz	Nicht-gerbstoffe
a	b	c	d	e	f

**Ausgeführte Analysen.**

Ansatzmenge	Schüttelmethode		Refraktometermethode	
	% gerb. Substanz	% Nicht-gerbstoffe	% gerbende Substanz	Mittel-Äquiv.-Zahlen von Zwick
g	h	i	k	l

**Tafel II. Etchenrinde.**

Äquivalentzahlen nach Zwick: 0,169—0,172, Mittel = 0,170; der Gersersschule: 0,173—0,229, Mittel = 0,189.

	1	2	3	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2
Äquiv.	1,91	2,01	2,01	1,90	1,90	2,11	1,97	1,76	1,63	1,81	1,78	1,85	1,91
gerb.	1,03	1,02	1,02	1,46	1,48	1,58	2,08	1,71	1,80	1,56	1,64	1,52	1,60
Substanz	0,175	0,173	0,175	0,183	0,185	0,179	0,192	0,225	0,229	0,199	0,193	0,182	0,175
Nicht-gerbstoffe	0,208	0,206	0,204	0,202	0,203	0,199	0,182	0,171	0,142	0,171	0,163	0,174	0,171
gerbende Substanz	0,3328	0,3484	0,3500	0,3658	0,3522	0,3776	0,3604	0,3964	0,3746	0,3596	0,3428	0,3370	0,3528
Nicht-gerbstoffe	0,2116	0,2100	0,2088	0,2952	0,2998	0,3144	0,3704	0,2916	0,2562	0,2664	0,2668	0,2640	0,2736
Wassergehalt 130/o.	40,00	40,00	40,00	36,00	36,00	36,00	36,00	36,00	36,00	36,00	36,00	36,00	36,00
Wassergehalt 45/o.	8,2	8,5	8,6	9,7	9,4	10,1	10,0	10,2	10,1	9,6	9,3	9,4	9,6
Wassergehalt 130/o.	5,2	5,6	5,1	8,0	8,0	8,3	9,7	7,8	6,8	7,3	7,3	7,0	7,4
Wassergehalt 45/o.	8,8	9,3	9,3	9,6	9,6	10,6	9,9	8,9	8,5	9,3	9,1	9,5	9,7
Wassergehalt 130/o.	7,9	8,4	8,4	8,6	8,7	9,5	8,9	8,0	7,5	8,3	8,2	8,4	8,7

**Tafel III. Extrakte aus Etchenrinde.**

Äquivalentzahlen der Gersersschule: 0,175—0,181, Mittel = 0,178.

	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2
Äquiv.	1,90	1,49	1,06	1,06	0,175	0,181	0,189	0,142	0,3528	0,2694	0,2012	0,1496	0,31,4	32,0
gerb.	1,06	1,06	1,06	1,06	0,175	0,181	0,189	0,142	0,3528	0,2694	0,2012	0,1496	0,31,4	32,0
Substanz	0,175	0,181	0,189	0,142	0,3528	0,2694	0,2012	0,1496	0,31,4	32,0	0,175	0,181	0,189	0,142
Nicht-gerbstoffe	0,208	0,206	0,204	0,202	0,203	0,199	0,182	0,171	0,142	0,171	0,163	0,174	0,171	0,163
gerbende Substanz	0,3328	0,3484	0,3500	0,3658	0,3522	0,3776	0,3604	0,3964	0,3746	0,3596	0,3428	0,3370	0,3528	0,3428
Nicht-gerbstoffe	0,2116	0,2100	0,2088	0,2952	0,2998	0,3144	0,3704	0,2916	0,2562	0,2664	0,2668	0,2640	0,2736	0,2668
Wassergehalt 130/o.	40,00	40,00	40,00	36,00	36,00	36,00	36,00	36,00	36,00	36,00	36,00	36,00	36,00	36,00
Wassergehalt 45/o.	8,2	8,5	8,6	9,7	9,4	10,1	10,0	10,2	10,1	9,6	9,3	9,4	9,6	9,6
Wassergehalt 130/o.	5,2	5,6	5,1	8,0	8,0	8,3	9,7	7,8	6,8	7,3	7,3	7,0	7,4	7,4
Wassergehalt 45/o.	8,8	9,3	9,3	9,6	9,6	10,6	9,9	8,9	8,5	9,3	9,1	9,5	9,7	9,7
Wassergehalt 130/o.	7,9	8,4	8,4	8,6	8,7	9,5	8,9	8,0	7,5	8,3	8,2	8,4	8,7	8,7

Tafel IV. *Eichenholz.*

		Äquivalenzzahlen der Gerserschule: 0,176—0,196, Mittel = 0,186.										Wassergehalt 14,5%.	
		Äquivalenzzahlen der Gerserschule: 0,176—0,196, Mittel = 0,186.										Wassergehalt 14,5%.	
1	1,51	0,72	0,176	0,173	0,2660	0,1232	50,00	4,9	2,2	5,1	—	—	—
2	1,50	0,68	0,176	0,173	0,2624	0,1166	50,00	4,8	2,1	5,1	—	—	—
1	1,42	1,04	0,196	0,149	0,2782	0,1384	50,00	5,2	2,6	5,0	—	—	—
2	1,45	0,99	0,195	0,149	0,2820	0,1392	50,00	5,3	2,6	5,1	—	—	—

Tafel V. *Extrakte aus Eichenholz.*

Äquivalenzzahlen: 0,198.

1	1,50	1,11	0,198	0,196	0,2964	0,2172	—	—	—	—	—	—	—
---	------	------	-------	-------	--------	--------	---	---	---	---	---	---	---

Tafel VI. *Quebrachoholz.*

Äquivalenzzahlen nach Zwick: Mittel 0,168; der Gerserschule: 0,151—0,176, Mittel = 0,167.

		Äquivalenzzahlen nach Zwick: Mittel 0,168; der Gerserschule: 0,151—0,176, Mittel = 0,167.										Wassergehalt 14,5%.	
1	2,83	0,52	0,170	0,098	0,4806	0,0504	20,00	24,2	2,7	23,8	—	—	—
2	2,69	0,44	0,176	0,104	0,4729	0,0461	20,00	23,8	2,3	22,5	—	—	—
	2,14	0,54	0,181	0,088	0,3880	0,0480	20,00	19,1	2,2	17,9	—	—	—
	2,41	0,41	0,151	0,176	0,3628	0,0714	20,00	17,7	3,5	19,7	—	—	—
	2,20	0,33	0,158	0,136	0,3470	0,0448	20,00	17,0	2,2	18,0	—	—	—
	2,04	0,38	0,168	0,146	0,3418	0,0548	20,00	16,7	2,6	16,6	—	—	—

Tafel VII. *Extrakte aus Quebrachoholz.*

Mittel-Äquivalenzzahlen nach Zwick: 0,168; Äquivalenzzahlen der Gerserschule 0,171—0,187, Mittel = 0,180.

		Mittel-Äquivalenzzahlen nach Zwick: 0,168; Äquivalenzzahlen der Gerserschule 0,171—0,187, Mittel = 0,180.										Wassergehalt 60%.	
1	2,30	0,41	0,171	0,147	0,3932	0,0596	5,55	32,0	4,9	33,7	—	—	—
	2,08	0,45	0,176	0,134	0,3656	0,0604	11,01	33,2	5,6	33,8	—	—	—
	1,83	0,57	0,186	0,136	0,3452	0,0776	10,84	32,6	7,4	31,6	—	—	—
	1,74	0,56	0,187	0,148	0,3260	0,0882	10,71	31,9	8,1	30,8	—	—	—

Tafel VIII. *Myrobalanen.*

Äquivalenzzahlen nach Zwick: 0,194—0,195, Mittel = 0,194; der Gerserschule: 0,173—0,195, Mittel = 0,185.

		Äquivalenzzahlen nach Zwick: 0,194—0,195, Mittel = 0,194; der Gerserschule: 0,173—0,195, Mittel = 0,185.										Wassergehalt 13,0%.	
1	2,19	1,05	0,195	0,176	0,4262	0,1844	12,00	33,9	14,6	36,3	—	—	—
2	2,18	1,05	0,182	0,180	0,3976	0,1892	12,00	32,0	15,3	32,5	—	—	—
	2,15	0,98	0,190	0,164	0,4080	0,1602	12,00	32,0	12,8	31,3	—	—	—
	3,01	1,19	0,173	0,211	0,5198	0,2516	12,00	42,2	20,5	45,3	—	—	—

**Bestimmung der Äquivalentzahlen.**

Skalenteile für		Äquivalentzahlen für		100 cem Lösung enthalten nach der Schüttelmethode		
gerbende Substanz	Nicht-gerbstoffe	gerbende Substanz	Nicht-gerbstoffe	gerbende Substanz	Nicht-gerbstoffe	
a	b	c	d	e	f	

**Tafel IX. Malettortinde.**

Äquivalentzahlen nach Zwick: 0,172, Mittel = 0,172; der Gerberschule: 0,181—0,188, Mittel = 0,184.

1	2,15	0,65	0,182	0,201	0,3906	0,1310	10,00	37,9	12,7	38,4	35,9
2	2,13	0,62	0,181	0,211	0,3870	0,1314	10,00	37,5	12,7	38,0	35,5
1	1,72	0,59	0,188	0,171	0,3232	0,1008	8,00	40,1	12,2	39,2	36,6
1	1,97	0,74	0,184	0,186	0,3620	0,1364	10,00	35,1	13,2	36,1	32,9

Wassergehalt 14,5%.

**Tafel X. Mimosarinde.**

Äquivalentzahlen der Gerberschule: 0,152—0,170, Mittel 0,162.

1	1,59	0,96	0,166	0,150	0,2650	0,1440	12,00	21,1	11,4	20,5	—
2	1,36	0,80	0,170	0,173	0,2318	0,1382	12,00	18,3	10,9	17,4	—
1	2,70	0,67	0,152	0,240	0,4092	0,1608	12,00	33,2	12,9	35,1	—
2	2,54	0,80	0,158	0,218	0,4010	0,1742	12,00	32,6	14,0	33,1	—

Wassergehalt 14,5%.

**Tafel XI. Mangroverinde.**

Äquivalentzahlen nach Zwick: 0,167—0,172, Mittel = 0,170; der Gerberschule: 0,163—0,195, Mittel = 0,173.

1	2,10	0,69	0,194	0,156	0,4076	0,1076	10,00	40,9	10,9	36,5	35,9
2	2,07	0,70	0,195	0,155	0,4044	0,1084	10,00	40,7	10,9	36,0	35,4
1	1,33	0,96	0,194	0,162	0,2582	0,1560	10,00	26,3	14,3	22,6	22,2
1	1,20	0,56	0,163	0,146	0,1952	0,0812	10,00	19,2	8,0	20,5	20,1
1	2,14	0,72	0,189	0,177	0,4048	0,1276	10,00	38,9	12,3	35,6	34,9
2	2,14	0,72	0,188	0,178	0,4114	0,1282	10,00	39,5	12,3	35,6	34,9
3	2,17	0,75	0,188	0,166	0,4076	0,1246	10,00	39,1	12,0	36,1	35,4

Wassergehalt 14,5%.

**Ausgeführte Analysen.**

Ansatz- menge	Schüttelmethode		Refraktometermethode o/o gerbende Substanz	
	o/o gerb. Substanz	o/o Nicht- gerbstoffe	Mittel-Aequiv.-Zahlen von Zwick	
	h	i	der Gerber- schule	
g			k	l

**Tafel XII. Extrakt aus Mangroveinde.**

Aequivalentzahlen: 0,183.

2,09 | 0,71 | 0,183 | 0,190 | 0,3812 | 0,1336 | — | — | — | — | — | —

**Tafel XIII. Sumach.**

Aequivalentzahlen nach Zwick: 0,179—0,182, Mittel = 0,181; der Gerberschule: 0,179—0,180, Mittel = 0,180.

1 | 2,49 | 1,28 | 0,180 | 0,215 | 0,4462 | 0,2748 | 16,00 | 27,2 | 16,7 | 27,2 | — | —  
2 | 2,45 | 1,25 | 0,179 | 0,219 | 0,4386 | 0,2740 | 16,00 | 26,7 | 16,6 | 26,8 | 27,4  
26,9

**Tafel XIV. Fichtenrinde.**

Aequivalentzahlen nach Zwick: 0,192—0,193, Mittel = 0,193; der Gerberschule: 0,175—0,198, Mittel = 0,187.

1 | 1,89 | 1,93 | 0,175 | 0,195 | 0,3304 | 0,3756 | 32,00 | 10,1 | 11,3 | 10,7 | 11,0  
1,49 | 1,83 | 0,198 | 0,158 | 0,2944 | 0,2896 | 32,00 | 8,9 | 8,9 | 8,5 | 8,8

**Tafel XV. Extrakt aus Fichtenrinde.**

Aequivalentzahlen: 0,193.

1,53 | 1,66 | 0,193 | 0,208 | 0,2956 | 0,3460 | — | — | — | — | — | —

**Tafel XVI. Trillo.**

Aequivalentzahlen der Gerberschule: 0,179—0,194, Mittel = 0,183.

1 | 2,23 | 0,90 | 0,192 | 0,171 | 0,4274 | 0,1536 | 10,00 | 40,9 | 14,8 | 39,1 | —  
2 | 2,18 | 0,95 | 0,194 | 0,162 | 0,4228 | 0,1536 | 10,00 | 40,4 | 14,6 | 38,1 | —  
1 | 1,81 | 0,83 | 0,179 | 0,197 | 0,3248 | 0,1632 | 10,00 | 31,4 | 15,7 | 32,0 | —  
2 | 1,76 | 0,90 | 0,182 | 0,165 | 0,3200 | 0,1684 | 10,00 | 30,9 | 16,2 | 31,1 | —  
1 | 2,38 | 0,83 | 0,185 | 0,196 | 0,4400 | 0,1620 | 10,00 | 42,6 | 15,7 | 41,8 | —  
2 | 2,34 | 0,83 | 0,183 | 0,189 | 0,4390 | 0,1570 | 10,00 | 42,3 | 15,1 | 42,3 | —

**Tafel XVII. Divi-divi.**

Aequivalentzahlen der Gerberschule: 0,182—0,192, Mittel = 0,187.

1 | 1,93 | 0,86 | 0,187 | 0,194 | 0,3602 | 0,1668 | 9,00 | 38,8 | 18,0 | 38,8 | —  
2 | 1,87 | 0,89 | 0,192 | 0,180 | 0,3568 | 0,1604 | 9,00 | 38,2 | 17,4 | 37,6 | —  
1,82 | 1,04 | 0,182 | 0,209 | 0,3298 | 0,2178 | 9,00 | 35,0 | 23,1 | 36,1 | —

**Tafel XVIII. Weidenrinde.**

Aequivalentzahlen der Gerberschule: 0,168—0,231, Mittel = 0,192.

1 | 2,46 | 1,46 | 0,168 | 0,203 | 0,4126 | 0,3970 | 35,00 | 11,4 | 11,0 | 12,2 | —  
0,77 | 1,59 | 0,231 | 0,201 | 0,2485 | 0,3192 | 35,00 | 5,0 | 8,8 | 3,7 | —  
2,57 | 2,02 | 0,178 | 0,183 | 0,4572 | 0,3704 | 35,00 | 12,6 | 10,2 | 12,8 | —



Da die verschiedensten Momente Schwankungen der Äquivalentzahlen verursachen können, so bin ich der Ansicht, dass zur Bestimmung einer Mitteläquivalentzahl sehr viele Analysen erforderlich sind. Was aber den Wert einer derartigen Mitteläquivalentzahl anbelangt, so glaube ich kaum daran, dass eine solche gefunden werden kann, die immer den wahren Gerbstoffgehalt einer Brühe oder eines Materials wird feststellen können. Dem praktischen Gerber wird diese Methode nur Wahrscheinlichkeitswerte angeben. Dagegen stimme ich mit Herrn Dr. Zwick vollkommen überein, dass das Refraktometer auch dem Gerbereichemiker bei seinen Arbeiten über die Konstitution der Gerbstoffe usw. sicher wertvolle Dienste leisten kann.

Ich möchte an dieser Stelle nicht verfehlen, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Appellius, für seine wohlwollende Unterstützung meinen herzlichsten Dank auszusprechen. Auch bin ich der Deutschen Versuchsanstalt für Lederindustrie in Freiberg i. Sa. für bereitwillige Ueberlassung von Analysenmaterial zu grösstem Danke verpflichtet.

## Prix

*fondé par la Chambre Syndicale des Négociants en Cuirs et Peaux en poil.*

Président Mr. Cerf, siège social 5 bis, rue de Santeuil, Paris.

10. La Chambre Syndicale des Négociants en Cuirs et Peaux en poil, préoccupée des accidents qui se produisent par l'emploi du sel, pour la conservation des cuirs verts, a décidé de fonder **un prix de 2.000 francs** pour récompenser un procédé qui remédierait à ces inconvénients.

20. Les mémoires présentés à ce Concours, devront traiter les deux points suivants:

A. Etudier les causes des altérations, taches ou piquûres qui se produisent sur la fleur des cuirs et peaux conservés par le sel marin ou le sel gemme (NaCl), après teinture et tannage.

B. Indiquer un procédé de conservation industrielle pratique et économique du cuir (grandes et petites peaux) soit au sel, soit par toute autre substance, évitant les inconvénients que l'on rencontre actuellement, et ne nuisant ni à la qualité, ni au rendement du cuir, ni aux opérations subséquentes de corroierie et de teinture.

30. Les Membres de la commission dont il sera parlé art. 12, sont exclus du Concours. Toute autre personne de nationalité française ou étrangère, est admise à concourir. Les mémoires devront être rédigés en français et autant que possible à la machine à écrire, et adressés avant le 25 Décembre 1910 au Président de la Chambre Syndicale des Négociants en Cuirs et Peaux en poil, 5 bis, rue de Santeuil à Paris....

40. Les mémoires ne devront pas être signés; ils seront revêtus d'une épigraphe, reproduite sur un pli cacheté, dans lequel se trouveront avec la reproduction de l'épigraphe, les noms, prénoms, qualité et adresse de l'auteur.

50. Les concurrents, qui désireraient suivre les procédés actuellement en usage dans l'industrie, devront adresser une demande écrite au Président de

la Chambre Syndicale, qui leur facilitera l'entrée de quelques magasins, ou ateliers, et leur donnera les renseignements nécessaires.

6°. Par le fait même du dépôt de leurs mémoires les concurrents acceptent les conditions du présent règlement.

7°. Dans les trois premiers mois de 1911, les mémoires déposés, seront examinés par une Commission, composés comme il sera dit plus loin, et les auteurs qui présenteront des procédés intéressants, seront invités à appliquer leur méthode sur des marchandises qui seront mises à leur disposition. Ces essais seront faits dans les magasins et ateliers désignés à cet effet, et les frais d'expériences seront supportés par la Chambre Syndicale. La durée de ces essais sera de six mois et leur contrôle sera assuré par les soins de la Commission.

8°. La décision de la Commission sera rendue, au plus tard le 31 Décembre 1911.

9°. Si aucun des mémoires ne donnait satisfaction au point de vue industriel, la Commission pourrait prolonger les délais ci-dessus, ou partager les prix entre les mémoires les plus intéressants.

10°. Les mémoires déposés ne seront pas rendus, et la Chambre Syndicale se réserve le droit de publier tout ou partie des documents récompensés.

11°. Les auteurs auront le droit de protéger leurs procédés par un brevet, qui devra être pris avant le 25 Décembre 1910, à leurs risques et périls; la communication des mémoires ou procédés n'engageant en aucune façon la responsabilité de la Chambre Syndicale, quant à l'application des lois et règlements qui régissent les brevets d'invention.

12°. La Commission chargée d'examiner les mémoires et procédés soumis au Concours et d'attribuer les prix, sera composée:

A. De 4 membres négociants en cuirs et peaux en poil, désignés par la Chambre Syndicale.

B. De 4 industriels désignés par le Syndicat Général des Cuirs et peaux de France.

C. De 4 membres chimistes, désignés par les 8 membres ci-dessus.

13°. En cas de décès ou démission de l'un de ses membres, la Commission sera complétée par elle même de manière à conserver la proportion de négociants d'industriels et de chimistes indiquée ci-dessus.

14°. Les prix seront remis aux titulaires des mémoires, ou à leurs fondés de pouvoir, dûment autorisés.

Paris, le 25 Février 1909.

Composition de la Commission chargée d'examiner les mémoires et procédés soumis au concours et d'attribuer les prix.

Louis Cerf, Négociant à Paris; G. Jossier, Industriel à Paris; C. Lemoine, Industriel à Paris; Paul Luc, Industriel à Nancy; André Martin, Négociant à Paris; Paul Nathan, Négociant à Paris; Gaston Tainturier, négociant à Paris; G. Vourloud, industriel à Lyon.

Gabriel Bertrand, Professeur à la Faculté des Sciences de Paris, Chef de service à l'Institut Pasteur;

Léon Lindet, Docteur ès-sciences, Ancien Président de la Société Chimique, Professeur à l'Institut National Agronomique;

Livache, Ingénieur civil des Mines, Vice Président de la Société d'Encouragement pour l'Industrie Nationale;

Maunier Docteur ès-sciences, Professeur à la Faculté des Sciences et à l'Ecole de Tannerie de Lyon.

**Extracts from**      **Auszüge aus anderen**      **Extraits**  
**other Journals:**      **Zeitschriften:**      **d'autres journaux:**

***Fällmittel für chromgare Rindspalte.***

(„Ledertechnische Rundschau“ No. 7, technischer Teil von „Die Lederindustrie“, Jahrgang 1909.)

Dasselbe wird nach „Hide and Leather“ hergestellt, indem man 50 Teile harten Talg, 25 Teile Gelbwachs, 15 Teile Degras und 10 Teile Knochenöl zusammenschmilzt. Die Leder werden mit dieser Schmiere im Verhältnis von 25—30 Prozent heiss geschmiert und in einem gut erwärmten Walkfass 45 Minuten gewalkt, dann macht man die Türe des Walkfasses auf und walkt noch 50 Minuten weiter. Nun werden die Leder herausgenommen, auf Haufen gelegt und mit einem Tuche bedeckt über Nacht liegen gelassen. Am nächsten Tage setzt man sie von der Fleisch- und Narbenseite aus, lüftet sie auf dem Trockenboden etwas ab und stösst sie hierauf von der Narbenseite nach. Im vollständig trockenen Zustande werden die Leder abermals auf Haufen gelegt und 24 bis 48 Stunden liegen gelassen. Hierauf wird die Ware wie lohbares Leder nochmals ausgesetzt, blanchiert und schliesslich geschwärzt. Die weitere Zurichtung kann ebenfalls wie bei lohbarem gefettetem Spalt geschehen, nur mit dem Unterschied, dass das Leder vorher immer stark gepresst, d. h. mit künstlichem Narbendessin versehen werden muss, ehe man das Krispeln bezw. Aufpantoffeln desselben vornimmt.

R. C.

***Gummileder.***

(Der Ledermarkt No. 17, Jahrgang XXXI.)

Ueber eine Erfindung, die die Gerbung von Leder mit Gummi betrifft und die von einer englischen Aktiengesellschaft ausgebeutet werden soll, berichtet die Deutsche Export-Revue. Die mit Hilfe dieses Verfahrens hergestellten Produkte sollen sich für die verschiedensten Zwecke vorzüglich eignen. Für die Gerberei biete der neue Prozess vor allem den Vorteil, dass er weit weniger Kapital beanspruche, als die Gerberei mit Rinde und Rindenextrakten, da die Gummigerberei nur 5—7 Wochen beansprucht. Das Prinzip des Gummigerbeprozesses besteht darin, die Poren der Haut gründlich zu reinigen, alle fremden und überflüssigen Fettbestandteile zu entfernen, so dass die Zellen für die Aufnahme des Gummi verfügbar werden. Das Ergebnis ist ein praktisch wasserdichtes Material, welches unvergleichlich dauerhafter als das gewöhnliche Handelsleder sei und gleichzeitig weich und biegsam, Eigenschaften welche ihm auch nach der Eintauchung in Wasser für lange Perioden verbleiben und es zur Herstellung einer ganzen Reihe von Artikeln verwendbar machen sollen, bei denen das gewöhnliche Leder un verwendbar oder bei denen es unbefriedigend ist.

R. L.

No. 357.

# Collegium.

8. V. 1909.

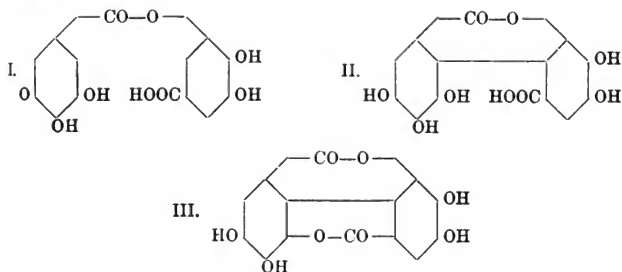
## Beitrag zur Kenntnis der Gerbstoffe II<sup>1)</sup>\*) (Ueber Luteosäure).

*Contribution to our knowledge of the Tannins, II. (On Luteo acid).*

*Contribution à la connaissance des matières tannantes, II.  
Sur l'acide lutéolique.*

Von M. NIERENSTEIN.

Vor einiger Zeit habe ich<sup>2)</sup> in den Berichten der Deutsch. Chem. Ges. mitgeteilt, dass Tannin I (Digallussäure) durch Wasserstoffsuperoxyd über Luteosäure II (Pentaoxy-biphenylmethylolid-carbonsäure) zu Ellagsäure III oxydiert wird, und s. Zt. die Vermutung ausgesprochen, dass ein ähnlicher Oxydationsvorgang in der Pflanze zur „Blume“- resp. Ellagsäurebildung führen könnte.



Dieses scheint sich im wesentlichen bestätigt zu haben, da man, wie aus nachfolgendem ersichtlich ist, aus den Myrobalanen neben Ellagsäure auch Luteosäure isolieren kann.

Da dieser Oxydationsvorgang in der Pflanze eventuell auf Oxydasen- resp. Peroxydasenwirkung beruhen könnte, so wurden Versuche mit Tannin und der Oxydase des schwarzen Tees (mit und ohne Wasserstoffsuperoxyd) angestellt; doch fielen diese negativ aus, was mit der Beobachtung, dass Gerbstoff hemmend auf das Enzym wirkt, im Einklange steht.<sup>3)</sup>

\*) Nach gütigst vom Verfasser eingesandtem Sonderabdruck aus den Berichten der Deutschen Chemischen Gesellschaft, Jahrg. XXXXII (1909) Heft 2, S. 353.

2) Berichte der Deutsch. Chem. Ges. 40, 4575 [1907] und Collegium 1908, S. 22.

3) Berichte der Deutsch. Chem. Ges. 41, 3015 [1908] und Collegium 1908, S. 502.

4) Vergl. Czapeck, Biochemie der Pflanzen II, 460.

Je 15 g frisch vermahlene Myrobalanen werden mit 150 ccm Pyridin am Steigerrohr 1—1½ Stde. heiss extrahiert, filtriert und das Filtrat mit 300 ccm Wasser gefällt und scharf aufgeköcht, bis alles in Lösung geht. Nach ungefähr 30 Stunden scheidet sich ein rötliches Pulver ab, das aus Pyridin Ellagsäure liefert.

$C_{14}H_8O_8$ . Ber. C 55.62, H 1.98.

Gef. „ 55.03, „ 1.84.

Die Mutterlauge setzt stark eingeeengt die Luteosäure in rötlichen Nadelchen ab, die aus Pyridin und Eisessig in Rosetten krystallisieren, sich bei 338—341° unter Gasentwicklung zersetzen und in jeder Hinsicht mit der aus Tannin synthetisch erhaltenen Luteosäure übereinstimmen.

$C_{14}H_8O_9$ . Ber. C 51.02, H 2.42.

Gef. „ 51.19, „ 2.54.

Wie diese, geht sie beim Erwärmen einer 10-proz. Sodalösung in Ellagsäure über.

$C_{14}H_8O_8$ . Ber. C 55.62, H 1.98.

Gef. „ 55.02, „ 1.53.

So bildet sie auch bei der Behandlung mit Pyridin und Jodwasserstoffsäure in der Kälte Pentaoxy-biphenylmethyloid.

$C_{18}H_8O_7$ . Ber. C 56.52, H 2.89.

Gef. „ 56.21, „ 3.05.

Liverpool. Runcorn Research Laboratories, School of Tropical Medicine.

## Notes and Queries. — Sprechsaal. — Tribune libre.

I. A. L. T. C.

I. V. L. I. C.

A. I. C. I. C.

### Wasserbestimmung in den Gerbmateriellen.

*Determination of water in tanning materials. — Dosage de l'eau dans les matières tannantes.*

In dem vorjährigen Jahrgang (1908) der Zeitschrift für angewandte Chemie erschien eine ganze Serie von Abhandlungen über neuere Wasserbestimmungsverfahren in den verschiedensten Produkten (Fetten, Cellulose, Cerealien etc.<sup>1)</sup>. Diese Methode besteht in der Destillation der betreffenden Materialien mit Flüssigkeiten die höher als Wasser siedend (Toluol, Xylol etc. und namentlich Petroleum) und mit selbst nicht mischbar sind, wodurch das Wasser in quantitativer Weise in ein Messrohr übergetrieben wird.

Ich versuchte nach dieser Methode in den, in unserem Laboratorium öfters vorkommenden Fällen den Wassergehalt zu ermitteln. Ich benützte den einfachen Apparat von Thörner, nur dass ich den gläsernen Rundkolben

<sup>1)</sup> W. Thörner, zitierte Zeitschrift S. 148; C. Schwalbe S. 400, 1321, 2311; J. Hoffmann (Übersicht aller Modifikationen) S. 2095.

durch einen solchen von Kupfer ersetzt, da gleich bei der ersten Wasserbestimmung in einem Extrakt das Glas platzte und dessen Inhalt in Brand geriet. Ich verwende ausschliesslich gew. Petroleum. Bei Flüssigkeiten bewährt sich die von Thörner empfohlene Biegung des Abführungsröhrchens zuerst nach oben ganz gut, bei festen Stoffen ist selbe jedoch überflüssig. Den Flüssigkeiten setzte ich einige Bimssteinstücke zu, den festen Körpern gar nichts. Das direkte Kühlen des Destillates im Messrohr durch Einstellen in Zylinder mit kaltem Wasser — ein sehr guter Einfall von Thörner — vereinfacht die Arbeit sehr und ist nur anzuempfehlen. Es wurde nie notwendig das Kühlwasser während der Destillation zu wechseln.

Ich untersuchte namentlich frisches und ausgelaugtes Eichenholz in verschiedenen Zerkleinerungsstufen, schwarzes Blutalbumin und unseren flüssigen Extrakt. Dieser letztere gibt zu hohe Resultate — bis um 2% mehr als nach der offiziellen Methode. Wahrscheinlich findet bei der zu Ende gegen 180° aufsteigenden Temperatur eine Wasserabspaltung statt. Dafür erhielt ich bei den anderen Materialien recht brauchbare Zahlen, so dass ich weiterhin zur Wasserbestimmung im Eichenholz und Blutalbumin nur dieses Verfahren anwenden werde. Die ganze Operation samt Abwägen dauert kaum 20–25 Minuten und ist besonders zur raschen Orientierung sehr geeignet. Vielleicht dürfte sie gute Dienste beim Einkaufe z. B. der Eichen- und Fichtenlohe leisten, da ja überall Brennspritus und Petroleum, sowie eine kleine Handwaage zu haben sind und die übrigen Utensilien leicht in der Tasche unterzubringen sind.

Auf das Absetzen der im überdestillierten Petroleum suspendierten Wasserpartikeln brauchte man nicht zu warten; man kann da bei gleicher Art der Arbeit eine Korrektur anwenden (aus 15 cm<sup>3</sup> Petroleumdestillat setzte sich 0.05–0.1 cm<sup>3</sup> Wasser ab, was bei einer Einwaage von 25 g höchstens einen Fehler um 0.2% bedeutet). Leider standen mir eben genannte Materialien nicht zur Verfügung, so dass ich sie nicht selbst ausprobieren konnte. Vielleicht dürfte dies jemand von den Herren Kollegen unternehmen und hierüber an dieser Stelle referieren, so wie auch über Wasserbestimmung in anderen, besonders festen Extrakten.

Ich führe einige Beispiele meiner Analysen an. Die Einwaage betrug je nach der Feuchtigkeitsmenge 15–25 g, die Menge des Petroleums 50–70 cm<sup>3</sup>, das Messrohr erlaubte 0.025 cm<sup>3</sup> abzulesen.

	Gewichtsanalyse	Destillationsmethode
Frisches Eichenholz grob geschnitten . .	28.16 %	28.0 %
„ „ „ „ . .	29.96 %	30.2 %
„ „ fein „ . .	16.85 %	17.0 %
„ „ „ „ . .	24.30 %	24.5 %
„ „ Sägespänen . . . .	22.42 %	22.7 %
Ausgelaugtes Eichenholz, nasses . . . .	60.24 %	60.75 %
„ „ „ „ . . . .	60.9 %	61.25 %
„ „ „ „ . . . .	62.1 %	62.45 %
„ „ trockenes . .	8.92 %	9.0 %
„ „ „ „ . .	6.03 %	6.3 %
Quebrachoholz (Hirnschnitt) . . . . .	10.52 %	10.6 %

	Gewichtsanalyse	Destillationsmethode
Knopperrn, gemahlen . . . . .	15.5%	16.0%
Blutalbumin I . . . . .	8.9%	8.8%
„ II . . . . .	11.0%	11.2%
„ III . . . . .	8.5%	8.2%
Eichenholzextrakt, flüssig I . . . . .	60.3%	62.0%
„ „ II . . . . .	58.3%	60.5%
„ „ III . . . . .	58.5%	59.5%
„ „ IV . . . . .	60.0%	61.75%

*Jan Jedlička* - Mitrovica, 15. IV. 1909.

Extracts from  
other Journals:

Auszüge aus anderen  
Zeitschriften:

Extraits  
d'autres journaux:

#### *Ueber Extrakte.*

(„Ledertechnische Rundschau“ No. 8, technischer Teil von „Die Lederindustrie“, Jahrgang 1909.)

Vor 10—12 Jahren war die Extraktfabrikation zum Teil noch recht unvollkommen, nur einzelne Firmen stellten damals befriedigende Extrakte her. Das Quebrachoholz war der eigentliche Bahnbrecher auf dem Wege zur Vervollkommenung der Extrakte.

Auf dem Gebiete der Fassungsbereitung erschien in erster Linie der Quebrachoextrakt; Kastanie-, Mimosa-, Sumach- und Eichenextrakt kamen alsbald hinterher, dann folgte der trockne und darauf der flüssige Myrobalanenextrakt.

Der Eichenextrakt erfreute sich anfangs einer ziemlich allgemeinen Beliebtheit, blieb jedoch weniger in Anwendung als es zuerst der Fall war. Dies kam daher, dass die Extraktfabrikation, wie schon bemerkt, nicht auf der Höhe war, und es sprach noch der Umstand gegen den Eichenextrakt, dass man mit ihm keine helle Farbe erzielen konnte. Man gebrauchte ihn nur als kleine Beigabe, um wenigstens beim Sohl- und Vacheleder einen dunklen Schnitt zu erzielen. So kam es, dass der Quebrachoextrakt zum grössten Konsum gelangte.

Da man jedoch mit dem Quebrachoextrakt doch nicht ganz zufrieden war, ging man in den letzten Jahren daran, den Eichenextrakt zu verbessern. Der Quebrachoextrakt macht zwar eine helle aber keine eigentlich angenehme Farbe. Ausserdem tritt die Tatsache hinzu, dass die Fälschung der Extrakte in bedenklicher Weise zunimmt. Man hat deshalb jetzt den Eichenextrakt derartig verbessert, dass man im Gerbfass mit  $\frac{3}{4}$  Eichen- und nur  $\frac{1}{4}$  Quebrachoextrakt ein vorzügliches, festes und hellfarbiges Vacheleder von gutem Gewicht herstellt. Ebenso verhält es sich beim Riemenleder, denn dieses unter hauptsächlichster Verwendung von Quebrachoextrakt gegerbt, ist erfahrungsgemäss bei grosser Beanspruchung leicht dem Zerreißen ausgesetzt.

Ebenso wie für Vache- und Riemenleder ist auch dieser neuere Eichenextrakt für Geschirrleder zu empfehlen, denn er macht nicht nur fest, sondern

auch sehr zähe und elastisch, welche letztere Eigenschaften dem Quebracho gänzlich abgehen.

Mit diesem besten Eichenextrakt hat man heute einen bedeutenden Fortschritt in der Fassgerbung, sowie auch bei jedem andern Gerbsystem erreicht.

K. C.

### ***Nachweis von Naphthensäuren in Natronseifen.***

(Pharmaz. Zentralhalle No. 10. 1909.)

Zum Nachweis der Naphthensäuren können der intensive Petrolgeruch, der fruchtätherartige Geruch ihrer Aethyl- und Methylester und die tiefgrüne Farbe ihrer Kupfersalze dienen. Zur Ausführung der Reaktion wird die Seifenlösung mit einem geringem Ueberschuss von Kupfersulfat gefällt, dem Gemische 10 ccm Benzin zugesetzt und fest umgeschüttelt. Bei Gegenwart von Naphthensäure färbt sich das Benzin intensiv grün. Freies Alkali muss zuvor durch Salzsäure neutralisiert werden. Zur quantitativen Bestimmung der Naphthensäuren schlägt Verfasser vor, die Bleisalze der Seife darzustellen, zu trocknen und mit Aether auszuziehen. Naphthensaures Blei und Bleioleat gehen in den Aether über. Durch Bestimmung der Jodzahl des Säuregemisches und Zugrundelegung der Jodzahl der Oelsäure soll die Menge der Naphthensäuren, welche keine Jodzahl geben, berechnet werden können

K. C.

### ***Ueber die Bestimmung von Mineralöl in Terpentinöl und Harzessenz.***

(Pharmaz. Zentralhalle No. 6. 1909.)

Enthält Terpentinöl Harzessenz, so ist die Anwesenheit von Mineralöl nach dem Herzfeld'schen Schwefelsäure-Verfahren nicht festzustellen, da Harzessenz erhebliche Mengen in rauchender Schwefelsäure unlösliche Stoffe gibt.

Bei der Salpetersäureprobe nach Burton ist zu berücksichtigen, dass geringe Mengen unlöslicher Stoffe aus der Harzessenz als solcher herrühren können.

Ähnliches Verhalten wie die Harzessenzen zeigen bei der Schwefelsäureprobe die sogen. deutschen Terpentinöle oder Kienöle. Sie geben 1—2% Unlösliches, dessen Menge grösser wird, wenn dem Terpentinöl Harzessenzen beigemischt sind. Es ist deshalb auch bei Prüfung der eigentlichen Terpentinöle das Salpetersäureverfahren vorzuziehen.

K. C.

### ***Welche Mittel gibt es, um zu welches Sohl- und Vacheleder fester zu machen?***

(Magyar Bőripar, XVI. Jahrgang, No. 4 und No. 5.)

Früher, wo nicht allein die alte Grubengerbung vorherrschte und es sich noch rentierte die Häute jahrelang in der Gerbung liegen zu lassen, sondern auch die Verarbeitung des Leders noch ausschliesslich in den Händen des Schuhmachers lag, brauchte man sich um die Beantwortung dieser Frage nicht zu kümmern.

Der Hauptabnehmer für Sohl- und Vacheleder ist gegenwärtig der Schuhfabrikant, und dieser will das Leder nicht nur billig, sondern auch fest und



gleichzeitig fertig zugerichtet haben, sodass er es ohne weitere Manipulationen direkt verarbeiten kann.

Die Gerbereichemie gibt der Lederfabrikation Mittel an die Hand, welche eine billigere Herstellung des Leders ermöglichen. Sie sorgt nicht allein für billigere Gerbstoffe, sondern auch für eine bessere und rationellere Verwertung durch Einführung neuer Gerbmethode, sogenannter Schnellgerbmethode.

Trotz aller dieser Mittel kommt es bei der Kompliziertheit mancher neuer Methoden, bei der Mannigfaltigkeit der vorgeschlagenen Gerbstoffe und bei der Verschiedenheit ihrer Qualität doch manchmal vor, dass Leder aus der Gerberei herauskommen, deren Festigkeit trotz der angenommenen sorgfältigsten Beobachtung aller Vorschriften mehr oder weniger zu wünschen übrig lässt.

Glücklicherweise ist gerade die heutige notwendige nachfolgende Zurechtung am besten geeignet, verbessernd auf den Fehler einzuwirken. Auch sonst gibt es einige Mittel, die zur Vermehrung der Festigkeit des Leders beitragen können.

Im Nachstehenden sollen diese Mittel einer kurzen Betrachtung unterzogen werden.

Bei den meisten Schnellgerbverfahren muss, um die raschere Aufnahme des Gerbstoffes zu ermöglichen, eine stärkere Lockerung des Hautgewebes, sei es durch Schwellung oder durch direktes Auflockern der Fasern, stattfinden.

Die dadurch entstehende Gefahr der Erzielung eines zu weichen und schwammigen Leders kann nur durch eine überaus satte Gerbung mit Gerbstoffen, welche die Eigenschaft haben, das Leder fest zu machen, begegnet werden. Diese Leder müssen zunächst nachgegerbt werden. Dies geschieht am besten im Fasse, indem man die Häute, nachdem sie aus der Gerbung gekommen und abgelaufen sind, im letzteren mit einer starken Extraktbrühe längere Zeit walkt.

Man wählt dazu am besten einen festmachenden Gerbstoff von möglichst heller Farbe, also z. B. Eichenholzextrakt, Kastanienextrakt, Valonen usw. Die Brühe kann 8—9° Bé stark sein und die Walkdauer 6—12 Stunden betragen.

Man kann das Leder auch in trockenem Zustand in der Brühe walken. Dasselbe nimmt dann den Gerbstoff noch leichter auf. Abgesehen von der Mehrarbeit und dem Zeitverlust hat das Verfahren aber den Nachteil, dass das Leder noch mehr zum Dunkelwerden und zur Brüchigkeit neigt, als dies bei mit starken Extrakten nachgegerbten Unterledern ohnedies schon der Fall ist.

Durch gründliches Abwaschen des Narbens, Abölen desselben vor dem Trocknen und langsames Trockenmachen muss man dem Uebelstand soviel als möglich zu begegnen suchen.

Das zweite Mittel, zu weich ausgefallene Unterleder fest zu machen, besteht in tüchtigem Walzen oder Rollen derselben im richtigen Trockenstadium. Dies ist von grosser Wichtigkeit. Das richtige Trockenstadium ist dasjenige, wo das Leder zwar noch nicht ganz trocken, aber doch schon gut abbezw. durchgelüftet ist, sodass es sich äusserlich nahezu trocken anfühlt. Walzt man das Leder zu nass oder zu trocken, so presst es sich entweder überhaupt nicht zusammen oder es geht nach dem Walzen wieder auf.

In dem oben beschriebenen Zustand ist das Leder von grösster Bildsamkeit. Das Leder wird allerdings in dem Grade, als der Druck angewendet

wird, dünner, und zwar um soviel dünner, je mehr das Rohmaterial bei der Vorbereitung zur Gerbung gelockert wurde und je magerer die Gerbung ist.

Deshalb muss dem Vorteil des tüchtigen Walzens immer das Mittel der satten Ausgerbung, oder, wenn diese fehlt, eine gründliche Nachgerbung vorausgehen.

Das Walzen wird bei Ledern, welche in Bezug auf Festigkeit zu wünschen übrig lassen, am besten zweimal, das zweite mal kurz vor dem Fertigtrocknen, vorgenommen.

Man feuchtet das Leder, nachdem es scheinbar trocken ist, mit Hilfe eines Schwammes auf der Narbenseite gleichmässig an, legt es einige Stunden auf Haufen zusammen, damit es gegenseitig anzieht und nimmt dann das Walzen vor. Dieses zweite Walzen macht nicht nur das Leder fester, sondern gibt ihm auch die letzte Appretur.

Als drittes Mittel zur Verbesserung der Festigkeit des Leders fungiert die Art, wie die Trocknung vorgenommen wird.

Je rascher und je stärker man ein Leder trocknet, desto fester wird es. Es darf dies jedoch nicht übertrieben werden, denn erstens geht mit dem raschen und starken Trocknen ein Zusammenschrumpfen und bei extraktgegerbten Ledern ein Dunkel- und Fleckigwerden derselben Hand in Hand und zweitens wird dabei zuviel an Gewicht verloren. Ein Vorteil lässt sich immerhin erreichen, wenn man das Leder nach dem letzten Stossen oder Walzen in ein gut warmes Zimmer bringt.

Ein Zusammenschrumpfen ist im letzten Stadium des Trocknens nicht mehr zu befürchten, auch die Fleckenbildung kann in diesem Stadium nicht mehr gut eintreten, dagegen wird das Leder durch das rasche Fertigtrocknen noch etwas fester.

Dass der Trockengrad beim fertiggetrockneten Leder ausserdem wenigstens ein reeller sein muss, um die nötige Festigkeit zu erlangen, soll ebenfalls noch erwähnt werden. Feuchtes Leder fühlt sich immer mehr oder weniger weich an. Deshalb sind auch bei Ledern, deren Festigkeit keine sehr gute ist, ganz besonders alle künstlichen Mittel, darunter auch Beschwerungsmittel, zu vermeiden, die geeignet sind, die Feuchtigkeit anzuziehen. Solche Stoffe sind Chlorbaryum, Traubenzucker, Alaun, Kochsalz, wie überhaupt die meisten Salze, die zur Beschwerung des Leders verwendet werden.

Das einzig erlaubte Mittel zum Gewichtmachen ist der Gerbstoff und zugleich das einzige Mittel, das die Qualität des Leders erhöht. K. C.

### ***Die wichtigsten Vorteile bei der Gerbung und Zurtüchtung von Chromleder.***

(Magyar Böröpar No. 7 und No. 8. XVI. Jahrgang.)

Bei der Fabrikation von Chromleder kommt es mehr wie bei jeder anderen Ledersorte auf die genaueste Einhaltung aller in Betracht kommenden Momente an, wenn man ein gutes Resultat erzielen will.

Die Hauptschwierigkeit besteht darin, dass Chromleder nicht satt gegerbt werden kann und trotzdem ein sattes Aussehen erhalten soll. Dies lässt sich nur durch grösstmögliche Schonung der Hautsubstanz während der Gerbung und während der Vorbereitung der Blößen zur Gerbung erreichen. Hieraus resultiert ein zweiter schwieriger Punkt, nämlich die Erzielung der notwendigen

Geschmeidigkeit, ohne dabei die erste Aufgabe in irgend einer Weise zu gefährden.

Zur möglichsten Erhaltung der Hautsubstanz in natürlichem Zustande sind für Chromleder frisch geschlachtete Häute oder Felle am geeignetsten, dann Rohprodukte, die noch nicht lange gesalzen sind und sich in einem guten Zustand der Konservierung befinden. Weniger gute Leder liefern trockene Blößen und das ungünstigste Material liefern abgesalzene Häute.

Je nach der Art, Beschaffenheit und Konservierungsart der Rohware muss die Behandlung derselben in der Weiche, im Aescher, in der Beize und beim Gerbprozess eine verschiedene sein.

Das Weichen gesalzener Ware wird am besten in frischem, kaltem Wasser vorgenommen und dabei das Wasser öfters erneuert. Bei getrockneter Ware ist am Anfange die Verwendung alter Weichbrühe ratsam, später ist frisches Wasser vorzuziehen; hier muss man zu mechanischen Mitteln greifen, um eine gründliche und schnelle Erweichung ohne schädliche Beeinflussung der Hautsubstanz zu erzielen.

Die Aescherung darf nicht zu lange ausgedehnt werden, besonders nicht in alten, gebrauchten Aeschern. In frischem Aescher können die Blößen 6—10 Tage bleiben. Für zarte und empfindliche Felle empfiehlt sich ein Zusatz von Arsenik im ersten Aescher.

Was für den Aescher gilt, ist auch für die Beize zutreffend. Gründliches Entkalken der Blößen und richtiges Zerfallen derselben nicht über die erlaubte Grenze ist hier das richtige Prinzip. Vorzüglich wirkt in dieser Beziehung die Kleienbeize, die man für 100 kg Massgewicht aus 6—7 kg Weizenkleie herstellt. Ziegenfelle erhalten am besten vorher eine Hundekotbeize.

Bei der Gerbung ist darauf zu sehen, dass dieselbe die Blößen gleichmässig durchdringt. Dies wird bewirkt durch die richtige Zusammensetzung der Brühe und Verwendung von genügend Zeit.

Eine der wichtigsten weiteren Bedingungen zur Erzielung eines guten Chromleders ist das richtige Entsäuern und Auswaschen der gegerbten Häute oder Felle. Dies wird erreicht, wenn man sie zuerst in einer schwachen Borarlösung und dann in frischem Wasser laufen lässt.

Zum Blau-, Schwarz- und Buntfärben werden am besten Anilinfarben verwendet. Der Fatliquor soll nur aus reinem Knochenöl und guter Kernseife hergestellt sein. Zur Zurichtung sollen die Leder nach dem Aufweichen und ersten Strecken breit auf Rahmen gespannt werden. Beim Fertigtrocknen auf dem Rahmen werden sie dann glatt. Der auf der Glanzstossmaschine zu erzielende Glanz kann gefördert werden durch möglichstes Entfetten und Reinigen des Narbens mittels Abreiben mit verdünnter Milchsäure und Berberitzen-saft, sowie durch darauffolgendes Auftragen einer Appretur, die reichlich Eiweiss oder eiweissartige Stoffe enthält. Vorteilhaft ist es, der Appretur noch Anilinschwarz zuzusetzen, bis sie vollkommen schwarz gefärbt ist. K. C.

No. 358.

# Collegium.

15. V. 1909.

## Bakterien in der Lederindustrie.

*Bacteria in the Leather Industry. — Bactéries dans l'industrie du cuir.*

Dr. H. BECKER, Professor an der Akademie und Mitinhaber des Chemisch-techn. und hygienischen Institutes Dr. Popp & Dr. Becker in Frankfurt a. M.

Bei der Redaktion eingelaufen am 8. IV. 1909.

In der Lederindustrie spielen die Mikroben oder besser gesagt: die Bakterien, Hefen und Schimmelpilze, eine äusserst wichtige Rolle. Sie können dem Gerber schweren Schaden bringen, wenn sie an der unrichtigen Stelle oder bei ungehörigen Betriebsverhältnissen in unerwünschtem Masse sich vermehren, und sie vermögen auch äusserst nützlich zu sein, wenn ihre Entwicklung sachgemäss und zielbewusst geleitet wird.

Um dies zu verstehen, wird man sich erst vergegenwärtigen müssen, welche Eigentümlichkeiten den Mikroben, besonders im Hinblick auf die Lederbereitung zukommen.

Es ist bekannt, dass diese Mikroorganismen in der Stufenleiter der Entwicklung pflanzlicher Gebilde die untersten Stellen einnehmen. Die Bakterien bestehen aus einer einzigen Zelle. Sie vermehren sich durch Spaltung dieser Zellen und so können sich je nach ihrer Art und je nach den Verhältnissen unter denen sie leben, in 24 Stunden aus einer einzigen Zelle 30000 bis 300000 neue Zellen entwickeln. Jede dieser neugebildeten Zelle besitzt die gleiche Vermehrungsfähigkeit.

Dieser Umstand allein lässt es schon begreiflich erscheinen, dass in verhältnismässig kurzer Zeit durch die Bakterien grosser Schaden angerichtet werden kann, z. B. bei der Zerstörung der Blässen in der Beize.

Die Bakterien und ihre nächst höheren Verwandten sind in Bezug auf ihre Ernährung zum grössten Teile äusserst anspruchslos. Ganz geringe Mengen einfacher anorganischer oder organischer Substanzen genügen den einen, und andere wieder fordern höchst komplizierte, eiweissreiche Nahrung.

Wir finden sie überall in unserer ganzen Umgebung, auch in dem menschlichen und tierischen Körper. Bei Temperaturen weit unter 100° Kälte, bei der gewöhnlichen Temperatur aller Zonen unseres Erdteiles und auch bei 50—60° C. Wärme vermögen sie je nach ihrer Art zu existieren. Natürlich gibt es da für jede Art eine Temperaturgrenze, die sie besonders bevorzugt, mit einem gewissen Spielraum nach oben und unten.

Werden diese Grenzen überschritten, so tritt zunächst eine Hemmung der Entwicklungsfähigkeit und schliesslich eine Abtötung ein.

Analog liegen die Dinge in Bezug auf die Ernährung der Mikroorganismen. Wenn wir gewisse Chemikalien (Desinfektionsmittel) auf sie ein-

wirken lassen, so werden diese entweder die Zellhaut zerstören, den eiweissreichen Inhalt, das Plasma der Zellen, zum Gerinnen bringen oder in unlösliche Verbindungen überführen.

Auch Licht und Luft sind ihrer Entwicklung zumeist hinderlich. Es gibt Bakterienarten, die durch den Sauerstoff der Luft geschädigt werden und doch vermögen wieder andere nur bei Anwesenheit von Sauerstoff zu existieren.

Endlich können wir aber auch beobachten, dass es garnicht erst aller dieser Einflüsse bedarf, um ein übermächtiges Emporwuchern dieser Organismen über alles andere organische Leben zu verhindern. Wir sehen vielmehr, dass sich unter ihnen wie unter allen Lebewesen, ein ständiger Kampf vollzieht, in dem der Stärkste oder die grössere Zahl, oder die am besten entwickelte Rasse, die anderen Konkurrenten zu überwuchern versucht.

Ihre Kampfesmittel sind verschiedenster Art. So zersetzen sie den Nährboden, auf dem sie gedeihen, zehren ihn auf, scheiden dabei giftige Stoffe aus oder spalten Säuren oder basische Körper ab, an denen andere Organismen zu Grunde gehen. Auch werden Fermente und Enzyme gebildet, die allein durch ihr Vorhandensein die grössten Wandlungen der Materie hervorrufen. Eiweissstoffe hochkomplizierter Art werden abgebaut zu Pepton, zu Albumosen, zu Ammonium- und Aminbasen bis schliesslich herab zum Ammoniak. Dies geschieht unter dem Einfluss von Fermenten, die man als Peptasen bezeichnet.

Kohlehydrate oder Zucker werden durch die Zymase gespalten, unter Bildung von Alkohol. Milchsäure, Buttersäure, Citronensäure entstehen auf analoge Weise, unter dem Einfluss der Fermente, unter gleichzeitiger Entwicklung von gasförmigen Produkten. Auch Oxydationen finden statt. Ammoniak wird übergeführt in salpetrigsaure und salpetersaure Verbindungen. Zahlreiche ähnliche Wandlungen vollziehen sich in Gegenwart von Enzymen, den Oxydasen.

Schliesslich ist es von Wert hier noch hervorzuheben, dass auch das sonst gegen viele Angriffe sehr beständige Fett unter der Wirkung eines fettspaltenden Enzyms, der Lipase, zerstört wird.

Von zahlreichen sonstigen Wirkungen, die durch die Entwicklung von Bakterien hervorgerufen werden sei nur noch die Fähigkeit, Krankheiten zu verursachen, erwähnt.

Mehr auf die allgemeinen und auf die spezifischen Eigenschaften dieser Mikroorganismen an die-er Stelle einzugehen, verbietet die Rücksicht auf den zur Verfügung stehenden Raum. Wenden wir uns daher nun lieber unserer eigentlichen Aufgabe zu, indem wir schrittweise den Fabrikationsgang verfolgen.

Da ist zunächst die Rohware. Von Natur aus enthält sie alle die Stoffe, die wir schon als die besten Nährstoffe der Bakterien kennen gelernt haben. Ihr Wassergehalt ist ein hoher, sodass allen den kleinen Feinden organischer Substanz reiche Gelegenheit geboten ist, sich massenhaft zu vermehren und dabei die Haut zu beschädigen. Der Narben wird angegriffen. Innere Gehaltsteile der Haut werden zerstört, sodass die Festigkeit und Zähigkeit, das Gewicht und die Schönheit des Leders schon von vornherein durch Bakterien in der Rohware geschädigt werden kann. Die grossen Mengen von Schmutz, die an der Rohware hängen, enthalten natürlich die verschiedensten Arten von Mikroorganismen. Wenn wir die Oberfläche einer rohen Haut mit

dem Mikroskop und den bakteriologischen Kulturverfahren beobachten, so werden wir uns davon leicht überzeugen können.

Um nun einem Ueberwuchern der Bakterien und einer Beschädigung der Haut entgegenzuwirken, muss der Haut, wenn sie nicht alsbald verarbeitet werden kann, soviel Wasser entzogen werden, dass ein reichliches Wachstum der Bakterien nicht mehr möglich ist. Dazu werden die Häute entweder an der Luft getrocknet, oder wird ihnen durch Aufstreuen von Kochsalz das Wasser entzogen. Gleichzeitig stirbt dabei eine grosse Anzahl der vorhandenen Bakterien ab, aber gewisse Arten, die besonders widerstandsfähig sind oder Sporen bilden, bleiben erhalten, auch wenn sie sich nicht gerade vermehren.

Dahin gehören namentlich viel Fäulnisbakterien und auch die, namentlich in der Gerberei so oft vorkommenden Milzbranderreger.

Wird die Haut nicht gleichmässig getrocknet, sodass später feuchte Stellen verbleiben, oder erleidet die Ware Havarie durch Süss- oder Seewasser, so entwickeln sich an diesen Stellen sehr bald die Fäulniserreger. Die Hautsubstanz wird zerstört. Bei diesem Vorgang wird Wärme erzeugt und diese kann so hoch gesteigert werden, dass Selbstentzündung der Ware herbeigeführt wird.

In der Weiche nimmt die Haut wieder Wasser auf, sie wird wieder in den Zustand leichter Zerstörbarkeit gebracht. Im reinen fliessenden Wasser werden die Schmutzteile und die an ihnen haftenden Fäulniserreger rasch beseitigt. In schmutzigem, stehendem Wasser, z. B. in unreinen Bächen oder bei der Weiche in Gruben werden die Bakterien, je nach der Wärme sich rasch vermehren und Schaden anrichten können. Gar oft wird auf diese Weise ein loses Leder verursacht. Darum ist den Weichen auch von bakteriologischen Gesichtspunkten aus eine besondere Aufmerksamkeit zu schenken.

Die Aescher enthalten Chemikalien, die man zumeist als gute Desinfektionsmittel ansehen kann. Trotzdem finden sich namentlich in dem alten Kalkäsker zahlreiche Bakterien. Das kommt daher, dass eine grosse Menge des ursprünglichen Aetzkalkes in kohlen sauren Kalk umgebildet wurde und er so seine Aetzwirkung eingebüsst hat. Der alte Kalkäsker besitzt eine besonders erwünschte Wirkung gerade wegen seines Bakteriengehaltes. Es wird in ihm ein Teil der leichtzersetzlichen Hautsubstanz in Lösung gebracht und dadurch der Weg frei gemacht für die nachdringende Kalklösung. Dies bewirken die im Aescher vorhandenen Mikroorganismen. Ist nun aber der Aescher zu schwach geworden, enthält er bereits zu grosse Mengen von Bakterien, oder ist die Witterung der Bakterienentwicklung besonders günstig, so ist den Aeschern, namentlich den alten, eine ganz besondere Aufmerksamkeit zu schenken. Es wird zu viel Eiweisssubstanz gelöst und die ganze Haut kann angegriffen werden. Man muss dann den Aescher rechtzeitig verstärken oder erneuern.

Aber auch bei einer ganz tadellosen Beschaffenheit der Aescher können lokale Beschädigungen der Häute durch Bakterien verursacht werden. Das ist dann der Fall, wenn einzelne Teile der Häute fest aufeinander liegen, sodass sie nicht oder zu selten von der Aescherbrühe berührt werden. An solchen Stellen können sich die schon erwähnten örtlichen Zersetzungs Vorgänge in analoger Weise vollziehen. Also auch aus diesem Grunde ist das zeitgemässe Ausschlagen der Häute wissenschaftlich und technisch sehr wohl begründet.

Das nun bei der weiteren Bearbeitung der Haut erzielte Leimleder ist gleichfalls durch Bakterien sehr gefährdet. Man sollte darum alle Schutzmassregeln vor einem Verderben anwenden. Dieser Schutz beruht einerseits auf einer reinlichen Gewinnung und andererseits auf einer raschen Weiterverarbeitung oder sorgfältigen Konservierung. Erst vor kurzer Zeit konnte ich in einem Prozess sehen, dass Lamm-Leimleder auf der Eisenbahnfahrt von der Leder- zur Gelatine-Fabrik innerhalb 2 Tagen vollständig faul und schmierig wurde, obgleich es vor der Absendung noch einen tadellosen Eindruck machte. Ich habe dann als Sachverständiger festgestellt, dass die Konservierung absolut ungeeignet war. Das Leimleder wurde in einer, im Freien befindlichen, offenen Grube aufbewahrt. Es wurde in Eimern aus der Nasswerkstatt zur Grube gebracht und da hinein geschüttet. Dabei wurden Haufen gebildet, die sich stets beträchtlich über die Oberfläche erhoben. Ab und zu wurde etwas dünne Kalkbrühe über das Leimleder gegossen. Das genügte nicht. Das Leimleder muss stets sorgfältig ausgebreitet und mit starker Kalkbrühe oder mit Kalkbrei durchgearbeitet werden, damit es in allen Teilen davon berührt wird. Auf den herausragenden Haufen oder in dicht aufeinandergelegerten Partien des Leimleders siedeln sich Ummengen von Fäulnisregenern an, die dann bei einer ungenügenden Konzentration der Kalkbrühe ungehindert sich über die anderen Partien verbreiten, während des Versandes das ganze Produkt überwuchern und rasch zersetzen.

Von den verschiedenen Beizen interessieren uns hier nur diejenigen, die auf eine Entwicklung von Mikroorganismen zurückzuführen sind.

Es sind dies also in der Hauptsache die Kotbeizen, die Kleiebeize und die unter Verwendung sachgemäss ausgewählter Reinkulturen von Bakterien.

J. T. Wood in Nottingham, sowie Dr. Popp & Dr. Becker in Frankfurt a. M. haben ganz unabhängig von einander und zur gleichen Zeit den Nachweis geführt, dass in den bekannten Mistbeizen eine grosse Anzahl von Bakterien, Hefen und Schimmelpilzen sich befinden. Darunter wurden Rassen entdeckt, die auf die Haut keinerlei Einfluss haben, andere, die eine mehr oder weniger gute Beizwirkung ausüben und wieder andere, die die Hautsubstanz zerstören, den Narben anfressen oder in zahllosen Pickeln auf dem Narben in Erscheinung treten.

Die ganze Bakterien-Flora findet sich in den Kotbeizen derart, dass unter normalen Verhältnissen die günstig wirkenden Bakterien sich rascher entwickeln als ihre Konkurrenten und auf diese Weise ein guter Beizerfolg erzielt wird. Bei ungünstigem schwülem Wetter, in heisser Temperatur oder bei herannahenden Gewittern wird aber mehr das Wachstum solcher Bakterien begünstigt, die eine schlechte Wirkung ausüben. Sie vermehren sich ungeheuer rasch, überwuchern die neben ihnen vorhandenen guten Beizbakterien und zerstören nun die in der Beize befindlichen Blößen. So erklärt es sich, dass oft eine Beize, die vor kurzer Zeit noch kaum wahrnehmbare Spuren der geringsten Einwirkung beobachten liess, in relativ kurzer Zeit verdirbt, zerfressene oder pickelige Blößen liefert.

Aehnlich liegen die Dinge bei der Kleiebeize. Hier zerfällt der biologische Prozess in zwei Phasen, von denen die eine auf einem normalen Gärungsprozess, durch Hefen hervorgerufen, beruht. Andererseits entwickeln sich bestimmte Bakterienarten, die Milchsäure und andere ähnliche Säuren erzeugen.

J. T. Wood hat die Kleienbrühe bakteriologisch erforscht und festgestellt, dass in ihr im Wesentlichen zwei einander ähnliche Bakterienarten vorkommen, die insbesondere durch ihre symbiotische Lebensweise ihren Wirkungswert erhöhen.

Durch tunlichste Reinlichkeit und Einhaltung bestgeeigneter Temperaturen lässt sich hier das Wachstum der günstigen Mikroorganismen ganz wesentlich fördern. Stets bleibt aber die Gefahr, dass durch irgend einen unglücklichen Zufall ungünstig wirkende Mikroorganismen zur Uebermacht gelangen und schweren Schaden anrichten. Dass die verwendeten Roh-Beizmaterialien nicht immer leicht und in genügender Menge zu beschaffen sind, dass sie relativ hoch im Preis stehen auch vielfach durch ungehörige Zumischungen gefälscht werden und darum von unbestimmter Wirkung sind, sowie endlich, dass ihre Anwendung doch auch recht unappetitlich und wenig würdig ist, sind Missstände, die hier nur nebenbei erwähnt werden sollen.

Alle diese Gesichtspunkte gaben den Anlass zu sehr umfassenden wissenschaftlichen Studien über die inneren Vorgänge bei der Beize.

Dabei wurde, wie oben schon erwähnt, der Charakter der genannten Beize als auf bakteriologischer Grundlage beruhend erkannt.

Damit war auch der Weg zur praktischen Ausnützung dieses Erkenntnis gezeigt, ist es doch schon Jahre lang vorher in der Gärungsindustrie üblich gewesen, Reinkulturen von Hefen in besonderer Weise zu züchten, zu vermehren und nach der Theorie der Ueberwucherung des Schwächeren durch den Stärkeren in Anwendung zu bringen.

Wood und Dr. Popp & Dr. Becker stellten nach streng wissenschaftlichen Methoden Reinkulturen von günstig wirkenden Beizbakterien her. Diese werden in einem besonderen Stoff in geeigneter Weise gezüchtet. Sie vermehren sich in enormer Zahl und da sie auch in einem Optimum der Ernährung und der Temperatur in Anwendung kommen, so vermögen sie alle Konkurrenten rasch zu überwuchern und eine gute Beizwirkung auszuüben. Das Präparat kommt unter der Bezeichnung „Erodin“ in den Handel und wird von zahlreichen Fabriken in der ganzen Welt mit bestem Erfolg verwendet.

Die Bakterien sind mikroskopisch klein. Sie dringen durch die Poren und auf sonst offenen Wegen in das Innere der Haut und erzeugen dort ihre Stoffwechselprodukte. Durch die dabei befindliche Peptase wird die Eiweiss-substanz abgebaut bis herab zum Ammoniak.

Die Zwischen-Substanz, welche die Fibrillen der Hautfaser zusammen klebt, wird verflüssigt und aufgelöst. Gleichzeitig entstehen Gase direkt innerhalb der Fasern, wo sich die Bakterien festgesetzt haben. Diese Gase üben einen ganz milden Druck aus. So werden die Fasern in zarter Weise gelockert, die Fibrillen aufgerichtet, ohne dabei an ihrer chemischen Beschaffenheit, Festigkeit und Elastizität eine Einbusse zu erleiden.

Auf diese Weise erhält man ein weiches, mildes, griffiges und doch zähes, volles Leder, dessen Hautsubstanz nach Kräften geschont ist. 1 Dutzend mit Erodin gebeizter Schaffeder wiegt etwa 250 gr mehr als ein Dutzend mit Hundekot gebeizter Leder sonst genau gleicher Sorte und Fabrikation.

Dabei ist die Betriebssicherheit so gross, dass man sehr empfindliche Kalbsblößen 72 Stunden lang in Erodinbeize liegen lassen kann, ohne dass sie dabei irgendwie durch Bakterien beschädigt werden.



Solch ein Beizpräparat kann jederzeit in beliebigen Mengen beschafft werden. Es nimmt nur wenig Raum ein und gestattet eine genaue Dosierung.

Der Fortschritt, welcher durch diese bakteriologischen Untersuchungen auf dem Gebiete der Lederbeize erzielt wurde, ist ein sehr beträchtlicher.

Nebenbei sei erwähnt, dass man Milchsäure, ein nur chemisches Präparat, das in der Lederbereitung vielfach Anwendung findet, gleichfalls nach bakteriologischen Methoden im Grossbetrieb herstellt.

Vegetabilische Gerbbbrühen bilden oft den Anlass zu Klagen des Gerbers. Einmal werden sie ihm zu sauer, ein andermal besitzen sie nicht Säure genug und endlich können sie auch, hauptsächlich unter dem Einfluss in grosser Zahl auftretender Schimmelpilze vorzeitig verderben.

Auch hier zeigt uns die bakteriologische Wissenschaft den rechten Weg.

Findet eine unerwünschte Entwicklung von Mikroorganismen in den Gerbbbrühen statt, unter üblen Zersetzungsercheinungen, so kann man ein Desinfektionsmittel anwenden, durch das die in den Gerbebrühen enthaltenen Schädlinge abgetötet, oder in der Entwicklung zurückgehalten werden. Als ein solches Mittel hat sich nach meiner Erfahrung Senfmehl gut bewährt. Das darin enthaltene ätherische Oel bildet das wirksame Prinzip. Die sonstigen Gehaltsteile des Senfmehles sind unschädlich.

Bleibt die Säurebildung zurück, so wendet man, wieder nach dem Grundsatz der Ueberwucherungstheorie Reinkulturen von Milchsäurebakterien an, die in sachgemässer Weise im wissenschaftlichen Laboratorium gezüchtet wurden.

Dass auch Krankheiten wie Milzbrand, Pest, Cholera und Maul- und Klauenseuche durch die Rohfelle verschleppt werden können, ist bekannt. Sie beruhen gleichfalls auf der Verbreitung von spezifischen Bakterien.

In einem guten Aescher werden diese abgetötet. Es bleibt mithin nur die Frage, wie man sich vor der Aescherung gegen sie schützen soll.

Gegen eine ihm unbekannte Gefahr ist der Mensch zumeist schutzlos. Ist der Gerber davon unterrichtet, dass er eine Ware zu verarbeiten hat, die seiner Gesundheit durch besondere Umstände schädlich werden kann, so wird er entweder diese Arbeit ablehnen, oder er wird besondere Vorsicht walten lassen.

Durch Respiratoren kann er sich gegen das Eindringen der Schädlinge in die Respirationsorgane schützen. Verletzungen an den Händen wird er mit gebührender Sorgfalt pflegen und ärztlich beobachten lassen. Gegen eine Verschleppung der Krankheitserreger wird er sich durch einen Schutzanzug schützen, das Weichwasser und die gebrauchten Aescher wird er erst nach entsprechender Desinfektion fortlaufen lassen.

Hiermit glaube ich, die wesentlichsten Gesichtspunkte über die Rolle der Bakterien in der Lederbereitung berührt zu haben.

Ich hoffe gerade den nicht wissenschaftlich vorgebildeten Lesern dieses Aufsatzes gezeigt zu haben, welche grosse Gefahren für Gesundheit und Vermögen ihnen drohen, wenn sie die wissenschaftlichen Errungenschaften der Neuzeit nicht in die Praxis übertragen.

Ich hoffe aber auch ihnen gezeigt zu haben, welch ein grosser Nutzen ihnen aus der zielbewussten Anwendung der so vielfach gefürchteten kleinen

Lebewesen erwachsen kann, die wir hier kurz unter der Bezeichnung Bakterien in der Lederindustrie zusammengefasst haben.

Wissenschaft und Praxis sollten sich auch in der Lederindustrie immer mehr in harmonischer Weise ergänzen, um dem heutzutage in vieler Hinsicht schwer gefährdeten Lederindustriellen durch Verbesserung des Fabrikates und durch Schutz vor unnötigem Verluste den Konkurrenzkampf zu erleichtern und das Leben glücklicher zu gestalten.

---

---

Extracts from	Auszüge aus anderen	Extraits
other Journals:	Zeitschriften:	d'autres journaux:

### *Die Fabrikation von Vacheleder.*

(Ledertechnische Rundschau No. 10, technischer Teil von „Die Lederindustrie“ Jahrgang 1909.)

Von Wichtigkeit ist das richtige Weichen der Häute. Verfasser weicht die Häute stets in dasjenige Wasser ein, aus dem sie vorher in den Aescher gebracht wurden und zwar von abends bis zum andern Morgen. Dann kommen die Häute in frisches Wasser bis abends, werden über Nacht flach auf Haufen geschlagen, liegen gelassen und am andern Morgen in den Kalk gebracht.

Die Häute kommen zuerst 2 Tage in einen Weisskalk, dann 2 Tage in einen Kalk mit etwas Zusatz von Schwefelnatrium und nun nochmals 2 Tage in einen Kalk mit  $\frac{1}{3}$  Schwefelnatriumzusatz. Aus letzterem kommen die Häute in lauwarmes Wasser woraus sie gut zum Enthaaren sind. Nach dem Enthaaren bringt man sie wieder in frisches Wasser, aus welchem geschoren wird. Danach werden die Häute 2 Minuten in lauwarmem Wasser gewalkt, darauf sofort reingemacht und kommen nun in frisches Wasser. Man kann auch noch eine Entkalkung mittelst Milchsäure vornehmen.

In der weiteren Verarbeitung kommen die Häute in einen Farbenturnus von 10 Farben, gleich 10 Tage. Die Farbenbrühe ist am besten reine Lohbrühe, frische Abkochung, bestehend aus  $\frac{1}{2}$  Eiche,  $\frac{1}{4}$  Fichte und  $\frac{1}{4}$  Mimosa. Die erste Farbe soll eine Stärke von  $0.3^{\circ}$  Bé haben, die weiteren Farben steigen bis  $3.5^{\circ}$  Bé. Wenn die 1. Farbe ausgelaugt ist, lässt man ablaufen und pumpt die andere nach usw.

Nach durchlaufen dieser 1. Reihe kommen die Häute in einen weiteren Farbenturnus von 5 Farben, gleich 5 Tage in der Stärke von  $4.0^{\circ}$  Bé bis  $6.0^{\circ}$  Bé. Die Brühe für diesen Turnus besteht aus überschüssiger Fassbrühe und sonstiger Entsäuerungsbrühe. Nach diesem Farbengang kommen die Häute ins Fass.

Die Fassbrühe muss eine Stärke von  $10^{\circ}$  Bé haben und wird 2 mal nach je 12 Stunden aufgebessert. Bei einem Fassinhalt von 50 Häuten bessert man  $1\frac{1}{2}$  Fass Mischung zu. Die Mischung besteht aus 2 Teilen Quebracho, 1 Teil Kastanien und 1 Teil Eiche. Ferner schüttet man eine Kleinigkeit Finish-Oel zu.

Nach 24stündigem Laufen des Fasses kommen die nun gegerbten Häute 8 Tage lang zur Nachgerbung in eine Extraktbrühe von  $12^{\circ}$  Bé mit einer

Temperatur von 40° C. Nun kommen die Häute einen Tag in eine Brühe von 4° Bé, einen Tag in eine Brühe von 2° Bé und dann einige Stunden in klares Wasser.

Nun werden die Leder mit Kid-Finish-Oel abgerieben, zum Trocknen aufgehängt und gestossen. Sollten die Leder nach 2maligem Stossen noch nicht hell sein, so kann man sie vor dem Walzen in getrocknetem Zustand mittels Ammoniaksoda und Oxalsäure rasch bleichen. K. C.

### *American sole leather.*

C. A. Brown. (J. Amer. Leather Chem. Assoc. 1909. 4. 38—52.)

The author in discussing american sole leather from the shoe manufacturers point of view classifies it under two heads, — 1. Hemlock or red tannage, 2. oak and union tannage. The former which was used for cheaper classes of boots, made a very stiff and unyielding shoe, and on account of its hard and coarse fibred nature, did not adapt itself to the Goodyear welt process. Oak and union leather was used for the finer grades, and chiefly in all women's shoes. The introduction of the Goodyear process of welting, and its universal adoption, restricted the use of hemlock leather on account of its hard nature, and the use of union leather mainly because of its high price. Attempts, by the manufacturer, to soften hemlock leather proved to be neither practical nor economical except in the hands of manufacturers who required large quantities of mellow sole leather at popular prices. Oak and union leathers were now being sold at much lower prices on account of the demand in other directions. In production of cheaper varieties of sole leather, the Tanners were using both weighting and bleaching agents and this meant loss to the shoe manufacturer, as fewer soles to the pound of leather were obtainable, and these of inferior wearing ability. The use of extracts has now superseded to a large extent, that of hemlock bark in the tannage of american sole leather. S. H.

### *Determination of colour values (of tanning values).*

G. A. Kerr. (J. Amer. Leather Chem. Assoc. 1909. 4. 1—9.)

The author in discussing the determination of the colour of tanning materials, points out that it is extremely difficult to obtain comparative results with the pelt test with sheep skin, as thickness and texture of the skin cause great variations in the colour. Cotton cloth is certainly of more uniform texture and would probably give more constant results, but is not likely to appeal to the leather manufacturer. The tintometer is unreliable and found to give very discordant results, but the author suggests improvement in this method by the employment of a more uniform source of illumination and also suggests that the observations should be carried out in a dark room with black walls. The writer advocates the use of the photometer for determining the colour value of a tanning infusion and is endeavouring to devise a suitable instrument. S. H.

---

Honorary Editor, Ehren-Redakteur, Rédacteur d'honneur  
Karl Schorlemmer in Worms a. Rh.

No. 359.

# Collegium.

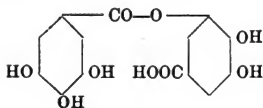
22. V. 1909.

## Ueber das Drehungsvermögen des Tannins.<sup>1)</sup>

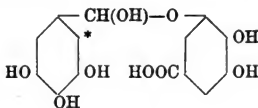
*The rotary power of the tannins. — Sur le pouvoir rotatoire du tannin.*

Von. Dr. M. NIERENSTEIN-Liverpool.

Vor kurzem ist es Feist<sup>2)</sup> gelungen, aus türkischen Galläpfel ein Glucosid der Gallussäure (Glycogallussäure) und aus dem Tannin derselben Gallen Glucose zu isolieren, was ihn dazu veranlasste, das Tanninmolekül als Glycogallussäure, an welche zwei Moleküle Gallussäure esterartig gebunden sind, aufzufassen. Dieser Ansicht gemäss beruht das Drehungsvermögen des Tannins auf der es begleitenden Zuckerart bezw. Glucose. Vor einigen Jahren habe auch ich,<sup>3)</sup> wie schon viele andere vor mir, eine ähnliche Ansicht vertreten, bin aber, besonders seitdem es mir<sup>4)</sup> gelungen ist, das Pentaacetyltannin I zu Hexaacetylleukotannin II zu reduzieren, davon abgekommen.



I.



II.

Des weiteren sei hier über verschiedene, schon vor einiger Zeit angestellte Experimente berichtet, die darauf hinweisen, dass auch ein glucosefreies Tannin ein Drehungsvermögen zeigt. Für die hier mitgeteilten Versuche wurde Tanninum levissimum purissimum Schering, das ein Drehungsvermögen von 63° zeigte und mit Aether extrahiert wurde, verwendet. Eine frisch bereitete Lösung desselben gab keine Rotfärbung mit Cyankali, was auf die Abwesenheit von freier Gallussäure schliessen liess.

I. 50 ccm einer 5%igen Tanninlösung wurden mit 6 g Casein entgerbt und das Filtrat auf Zucker geprüft. Es wurden 8 Versuche angestellt, die alle negativ ausfielen.

II. 50 ccm obiger Tanninlösung wurden mit verschiedenen Mengen (1—5 ccm) einer 2%igen Glucoselösung versetzt und nach dem Entgerben

<sup>1)</sup> Nach gütigst vom Verfasser eingesandtem Sonderabdruck aus der Chemiker-Zeitung 1909, No. 15

<sup>2)</sup> Chem.-Ztg. 1908, S. 918.

<sup>3)</sup> Ber. d. chem. Ges. 1908, Bd. 39, S. 3641.

<sup>4)</sup> Ebenda 1908, Bd. 41, S. 77.

(Casein) im Filtrat der Zuckergehalt quantitativ bestimmt. Von 9 Analysen fielen 7 befriedigend aus. Die Zuckerbestimmung wurde mit 25 ccm des Filtrats ausgeführt.

III. 2 l einer 5%igen Tanninlösung wurden 2 Monate lang bei Laboratoriumstemperatur aufbewahrt und in verschiedenen Zwischenräumen je 50 ccm wie oben auf Zucker geprüft, wobei in keinem Falle Glucose nachzuweisen war. Dagegen trat schon am fünften Tage die Rotfärbung mit KCN deutlich auf, die mit der Zeit an Stärke zunahm. Für diese Versuche wurden je 10 ccm der Lösung mit 5 ccm 1%iger KCN-Lösung versetzt. Dieses lässt darauf schliessen, dass Tannin bei längerem Stehen seiner Lösung in Gallussäure gespalten wird.

IV. 250 ccm einer 5%igen Tanninlösung wurden für 2 Stunden mit Wasserstoff gesättigt und dann mittels Tropftrichters, der auch mit Wasserstoff gefüllt war, 25 ccm  $\frac{1}{10}$  n-KOH hinzugefügt. Man arbeitet im grösseren Kolben (1000 ccm) mit dreifach durchbohrtem Kork, der mit einem Rückflusskühler, Tropftrichter und Wasserstoffrohr verbunden ist. Die Lösung wurde alsdann 2 Stunden unter fortwährendem Einleiten von Wasserstoff gekocht, hierauf schnell mit 25 ccm  $\frac{1}{10}$  n-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (mit Wasserstoff gesättigt) neutralisiert und mit 10 ccm Wasser nachgespült. Nach dem Abkühlen der Lösung (Wasserstoff durchleiten) wurde sie mit viel Aether 5—6 mal extrahiert und je 50 ccm nach dem Entgerben mit Casein auf Zucker geprüft. Bei drei unter diesen Bedingungen ausgeführten Versuchen liess sich mit Bestimmtheit die Abwesenheit von Zucker nachweisen.

Aus den angeführten Versuchen geht offenbar hervor, dass das Drehungsvermögen des Tannins nicht auf der etwaigen Anwesenheit von Zucker beruhen kann, und dass der asymmetrische Kohlenstoff in einem der Bestandteile des Tanningemenges zu suchen ist, wie ich es beim Leukotannin schon angenommen habe.

## Ueber die sog. „Blume“ der Pyrogallolgerbstoffe und ihre Identität mit der Ellagsäure.<sup>1)</sup>

*So-called Bloom in Pyrogallol Tannins and its identity with  
Ellagic acid. — Sur la soit disant fleur des tannins pyrogalliques  
et leur identité avec l'acide ellagique.*

Von Dr. M. NIERENSTEIN-Liverpool.

Seit einigen Jahren beschäftige ich<sup>2)</sup> mich mit der endgültigen Feststellung, ob die sog. „Blume“, das Oxydationsprodukt der Pyrogallolgerbstoffe, immer mit

<sup>1)</sup> Nach gütigst vom Verfasser eingesandtem Sonderabdruck aus der Chemiker-Zeitung 1909, No. 10.

<sup>2)</sup> Vergl. Ledermarkt, Collegium 1905, S. 21, 197.

der Ellagsäure identisch sei, und habe gefunden, dass in jedem Falle, wo es sich um „Blume“bildung handelte, Ellagsäure vorlag. Die einzige Ausnahme bildet die „weisse Mangrove“, deren Blume aus Laguncurin, einem gelben Farbstoff, besteht (Nierenstein und Webster). Die aus verschiedenen Gerbmaterien und Sohllederproben (Valoneagerbung) erhaltenen „Blumen“ waren mit der synthetisch dargestellten Ellagsäure, was Verbrennungs- und Acetylwert anbetrifft, völlig identisch und gaben wie diese<sup>3)</sup> die Griesmeyer'sche Reaktion,<sup>4)</sup> so dass die verschiedenerseits (Procter, Nierenstein) ausgesprochene Vermutung, die Reaktion beruhe möglicherweise auf einer Verunreinigung der Verbindungen, hinfällig wird.

Für die Ellagsäuregewinnung wurde das betreffende Gerbmateriel heiss mit viel Wasser extrahiert und der Auszug mit wenig verdünnter Schwefelsäure gekocht und für 1—2 Tage stehen gelassen. Die sich ausscheidende Ellagsäure wurde aus Pyridin unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert, mit heissem Alkohol auf dem Filter gewaschen und bei 160° getrocknet. Das Sohlleder wurde fein verschnitten, mit Pyridin im Steigerrohr heiss ausgezogen, wobei sich beim Einengen der Pyridinlösung die Ellagsäure ausschied, die dann wiederum aus Pyridin wie oben gereinigt wurde.

Ellagsäure (Blume)			
$C_{14}H_6O_8$ Ber. C = 55,62 H = 1,98			
Myrobalanen (Terminalia Chebula) . Gef. „	= 56,13	„	= 2,27
Badamir-Rinde (T. Catappa) . . . . . „	= 55,73	„	= 2,12
Granatbaum-Rinde (Punica granatum) „	= 56,02	„	= 1,96
Algarobilla (Caesalpinia brevifolia) . „	= 55,84	„	= 2,04
Taripods (C. digyna) . . . . . „	= 56,17	„	= 2,13
Dividivi (C. coriaria) . . . . . „	= 55,53	„	= 2,02
Valonea (Quercus aegilops) . . . . . „	= 55,94	„	= 1,99
Eichenrinde . . . . . „	= 56,12	„	= 2,14
Valonea-Sohlleder I . . . . . „	= 56,08	„	= 1,93
„ „ II . . . . . „	= 55,74	„	= 2,03
„ „ III . . . . . „	= 55,92	„	= 2,12

Die Tetraacetyl ellagsäure wurde durch Lösen von Ellagsäure in viel Essigsäureanhydrid dargestellt, aus welchem Lösungsmittel sich das Acetat in schönen farblosen Kryställchen abschied. Die Acetylwerte wurden nach der indirekten Liebermann'schen Methode bestimmt.<sup>5)</sup>

<sup>3)</sup> Vergl. A. G. Perkin und M. Nierenstein, Trans. Chem. Soc. 1905, Bd. 87, S. 1412 und Colleg. 1905, S. 379.

<sup>4)</sup> Beilstein, Bd. II, S. 2084.

Tetraacetylcellulose $C_{14}H_{16}O_8(C_2H_5O)_4$			
Ber. $C_{14}H_{16}O_8 = 64,25\%$			
Myrobalanen . . . . .	Gef.	„	= 64,19 „
Badamir-Rinde . . . . .	„	„	= 63,72 „
Granatbaum-Rinde . . . . .	„	„	= 63,39 „
Algarobilla . . . . .	„	„	= 64,02 „
Taripods . . . . .	„	„	= 63,25 „
Dividivi . . . . .	„	„	= 64,12 „
Valonea . . . . .	„	„	= 63,82 „
Eichenrinde . . . . .	„	„	= 63,03 „
Valonea-Sohlleder I . . . . .	„	„	= 63,62 „
„ „ III . . . . .	„	„	= 64,08 „

<b>Extracts from</b>	<b>Auszüge aus anderen</b>	<b>Extraits</b>
<b>other Journals:</b>	<b>Zeitschriften:</b>	<b>d'autres journaux:</b>

### **Imprägnationen. — Künstliche Beschwerden.**

Von A. F. Diehl u. K. Buisson-München.

(Ledertechnische Rundschau No. 10, technischer Teil von „Die Lederindustrie“.  
Jahrgang 1909.)

Die Rohhaut besteht aus Fasern und Intercellularsubstanz. Die Fasern bilden das Gerippe der Haut, die Intercellularsubstanz bildet jene weichen, eiweissartigen Bestandteile, welche zwischen den Fasern lagern.

Durch unrationelles Behandeln der Rohhäute während des Wässerns und der Aescherung wird zunächst das Fasergewebe geschwächt, welches einerseits durch zu starke ungleichmässige Aescherung zuviel gestreckt wird und deshalb später bei der Gerbung in unregelmässiger Weise schrumpft, was ein Verlust an Elastizität bedeutet, andererseits werden der Haut zu viel Intercellularsubstanzen entzogen, was gleichbedeutend ist mit Gewichtsverlust.

Schliesslich wirken noch Enthaar- und Entfleischungsmaschinen ungünstig auf die Struktur der Haut ein. Die Fasern werden verzerrt und sind dann nicht mehr in der Lage, soviel gerbende Substanzen niederzuschlagen, wie die gesunden Fasern. Besonders bei der heutigen Schnellgerbung ist es mehr wie jemals nötig der rohen Haut alle Bestandteile zu erhalten und ihre Struktur nicht zu verzerren.

Bei der Schnellgerbung kommen die Leder in ein Fass und sind daselbst eine gewisse Zeit ununterbrochen der Wärme und Bewegung ausgesetzt. Schon durch die Bewegung, das Fallen der Leder, wobei diese fortwährend unregelmässige Falten schlagen, ist ein gleichmässiges Füllen des Fasergewebes der

Haut unmöglich. Ungefüllte oder nur ungenügend gefüllte Stellen müssen immer zurückbleiben. Durch den Füllprozess sollen diese Stellen vollends mit Gerbeextrakten angefüllt werden. Dies geschieht mit hochgradigen Extrakten bei Anwendung hoher Wärme. Die Leder füllen sich dann mit Extrakten bis zur äußersten Grenze, aber diese sind nicht an das Fasergewebe der Haut gebunden, sondern lagern in derselben als zusammengeklebte harte, spröde Masse, die jederzeit auswaschbar ist. Leder mit solch künstlicher Füllung wird immer als garantiert reine Gerbung angepriesen.

Im folgenden sei auf Mittel und Wege hingewiesen, welche dem Leder gleichfalls bis zur äußersten Grenze Gerbstoffe zuführen und ein befriedigendes Rendement geben, wodurch die gerbenden Substanzen mehr mit den Fasern der Haut verwachsen, schwerer auswaschbar sind. Dies liegt in der Konzentrationsmethode der Extrakte, in der Mischung mit käuflichen Extrakten und der Entfernung der Satzbildung. Die Schnellgerbung basiert auf der Anwendung hochkonzentrierter Extrakte. Um dem Leder, das aus einer solchen Extraktgerbung herauskommt, ein schönes reines Aeußere zu geben, muss dasselbe einer rationellen Bleichmethode unterzogen werden.

Um auf die Imprägnationen zurückzukommen, so ist es eine Tatsache, dass jede Art Gerbung mit käuflichen Extrakten und jede Art Gerbung im Fass, im Innern der Leder teilweise leere Stellen zurücklässt, welche die schwächeren Teile des Leders bilden. Es ist deshalb ganz natürlich, dass man solche Leder imprägniert, um das Fasergewebe der Haut vollends zu füllen, das Leder stärker, haltbarer zu machen.

Mit dieser Art Imprägnation ist gleichzeitig eine praktische Wasserdichtmachung verbunden. Die Imprägnation hat also nicht den Zweck, die Leder künstlich zu beschweren, und wenn ein Leder damit 2—4 Prozent an Gewicht zunimmt, so kann das nicht als falsches Gewicht bezeichnet werden.

Die „Imprägnation und praktische Wasserdichtmachung“ ist für Riemenleder, Leder für technische Zwecke, Automobilzwecke u. dergl. von grösster Bedeutung, indem diese Leder gegen Witterungseinflüsse widerstandsfähiger werden und weder Regen noch Dampf und Dünste die Leder angreifen oder verderben.

K. C.

### *Notes on extraction of tanning materials.*

G. A. Kerr. (J. Amer. Leather Chem. Assoc. 1909. 4. 77—80.)

In the manufacture of tanning extracts, the writer has found it impossible to accurately check the results obtained in practice, by the analysis of the wood before and after leaching, as the yield of extract cannot be estimated as the difference between the tannin found in the original and the leached out material. The actual yield in the majority of cases is greater than that found by analysis. It is common knowledge, that in the evaporation of soluble solids from a spent material solution, a precipitate is formed when the solution is concentrated to about  $\frac{1}{3}$  its original volume. Whether this precipitate is non cellulose or a decomposition product of cellulose is not known, but



obviously it is only soluble in dilute solutions. Experiments made by the author, show that this substance is precipitated by hide powder and therefore estimated as tannin in spent wood or bark solutions, but to a lesser extent in fresh wood or bark solutions, because of its insolubility. To illustrate the extent to which analysis is affected by this matter, experiments were made on the following lines. A quantity of wood was extracted with water for 5 hours in the percolater and the solution analysed. A portion of the filtered solution was evaporated to  $\frac{1}{3}$  its original bulk and the analysis of this liquor also made. The results thus obtained were compared and tabulated. The average soluble solids of 10 samples was 2.85 %. After concentration and filtration, this was reduced to 2.43 % showing a loss of 0.42 %. The tannin figures were respectively 1.4 % and 1.07 % showing a loss of 0.32 % while the non tannins only showed a loss of 0.1 %. Apparently  $\frac{3}{4}$  of the precipitated matter while in solution, is taken up by hide powder, while the non tannins are reduced to a very slight degree. The writer suggests that if all liquors from spent wood or bark, were first concentrated to precipitate this substance and the liquors subsequently analysed, the results would be more nearly comparative, under any conditions of extraction except those which decompose tannin. S. H.

### *The theory of tanning.*

R. W. Griffith. (J. Amer. Leather Chem. Assoc. 1909. 4. 72—75.)

The writer after urging that more attention should be paid to the theoretical side of the art of tanning, and pointing out the important connection between theory and practice, proceeds to review and criticise Stiasny's recent paper, — „critical and experimental contributions to the theory of the tanning process.“ The writer goes on to say that the one feature common to all tannages is the presence of the oxygen atom, and it would seem from experiments by Stiasny, that the fundamental principle of tanning involves the employment of a suitable vehicle for oxygen. The question which arises is, whether it is the tannin or decomposition products of the tannin which becomes responsible for the preservative principle in the making of leather. The writer points out, that, assuming that oxygen is the factor involved in the production of leather, it is found that a colloidal solution of the oxygen vehicle is necessary for a complete tannage. This principle is illustrated in the case of chromic acid,  $\text{Cr O}_3$ , — a crystalloid — which though easily taken up by hide has no real affinity for it, whereas chromic oxide,  $\text{Cr}_2 \text{O}_3$  — a colloid — produces a permanent tannage. In the production of a satisfactory leather, the completeness of the tannage depends upon the relation of the oxygen to the mineral base, and the closer the union in their ultimate fixation upon the fibre, the more permanent the tannage. S. H.

### ***Extension aux colloïdes de la notion de solubilité.***

Duc laux. (Compte-rendu de l'Académie des Sciences 1909 p. 195.)

Les colloïdes peuvent être concentrés par filtration à travers certaines membranes comme le collodion sous une pression supérieure à la pression osmotique qu'ils exercent, mais ils ne peuvent être concentrés que jusqu'à une certaine limite et sous une certaine pression au delà de laquelle ils prennent l'état solide.

Cette pression est la pression osmotique maxima et la concentration limite peut être appelée solubilité du colloïde.

Cette solubilité est variable d'un colloïde à l'autre: il en est de même de la pression osmotique maxima.

Les solutions colloïdales dites stables sont celles pour lesquelles les quantités présentent les plus grandes valeurs et inversement.

L'addition d'un coagulant diminue la pression maxima même quand cette substance est ajoutée en proportions trop faibles pour déterminer la coagulation.

La différence de solubilité des colloïdes peut, dans certains cas permettre leur séparation.

La solubilité d'un colloïde est en rapport très étroit avec les propriétés de la micelle.

L. M.

---

### ***Sur une moisissure du tannage à l'huile, le *Monascus Purpureus*.***

Par André Piedallu.

(Compte-rendu de l'Académie des Sciences 22 Février 1909.)

Le travail de M. Piedallu vient démontrer une hypothèse émise par M. M. Meunier et Seyewetz (Collegium 1908) à savoir que dans le tannage à l'huile il y avait intervention d'oxydases provenant de la nature et du mode de préparation des huiles employées.

M. Piedallu a pu isoler des peaux en cours de tannage et des fonds de bidon des huiles de chamoisages dites huiles du Japon, une moisissure, le *Monascus Purpureus* dont il a étudié le développement et les propriétés

M. Piedallu a démontré que ce champignon acidifie les huiles, les épaisit et les colore en brun plus ou moins foncé, il sécrète une oxydase colorant en vert l'artichaut et en bleu la teinture de Gaïac.

L. M.

---

### ***Les extraits de Quebracho au Paraguay.***

(Halle aux Cuirs, 28 Février 1909.)

Description de la fabrication de l'extrait sec de Quebracho, telle qu'elle est effectuée à Puerto-Sastra.

L. M.

***Le rôle des microbes dans la putréfaction des peaux en poil et en tripe et dans les confits.***

Par G. Abt. (Bulletin du Syndicat Général des Cuirs et Peaux de France, p. 416 à 434 et 509 à 527.)

Ce travail est une mise au point de nos connaissances actuelles sur les questions de microbiologie intéressant la tannerie.

Dans la première partie de son travail, l'auteur étudie d'une manière générale le phénomène de putréfaction, puis plus spécialement, la putréfaction de la peau. Il examine ensuite dans chacune des opérations du travail de rivière, l'influence que peut avoir ce phénomène.

Dans la deuxième partie, M. Abt résume les travaux les plus importants publiés sur la question des confits et, en particulier ceux de Wood, puis de Popp & Becker. L. M.

---

***Le cuir au chrome verni.***

A. Schmidt. (Le Cuir, 1908, No. 13.)

Cet article renferme quelques observations sur la fabrication du cuir au chrome verni, comparativement à celle du cuir tanné verni. L. M.

---

***Le chevreau au chrome.*** (Le Cuir, 1908, No. 15.)

Description d'une méthode de fabrication du chevreau au chrome par la méthode à deux bains. L. M.

---

***L'acide oxalique et l'oxalate de potasse dans la tannerie.***

(Le Cuir, 1908, No. 15.)

L'auteur préconise l'emploi de l'acide oxalique comme agent de gonflement surtout dans la fabrication du cuir à semelles. Il base son opinion sur les expériences bien connues du Dr. Paessler et rappelle que ce sont les solutions d'acide oxalique à 0,40% qui possèdent le pouvoir de gonflement maximum et décrit une marche de tannage établie en faisant usage de cet acide dans les différentes cuves. L. M.

No. 360.

# Collegium.

29. V. 1909.

## The Detection of Sulphite-Cellulose Liquors in Tanning Extracts.<sup>1)</sup>

*Der Nachweis von Sulfitcellulose-Ablaugen in Gerbstoffextrakten.  
La constatation de la présence de lessive sulfitée de cellulose  
dans les extraits tannants.*

By Prof. H. R. PROCTER and S. HIRST.

In the manufacture of paper pulp by the bisulphite process, the coniferous woods are digested under pressure with a solution of calcium bisulphite, which dissolves the ligneous constituents, leaving a comparatively pure cellulose. Enormous quantities of the used sulphite liquors, containing large amounts of dissolved vegetable matter, are run into rivers, or into the sea. It has been found, however, that after suitable decolorisation and concentration in the vacuum pan, these liquors will yield an extract very similar in appearance to oakwood, and which when analysed by the I. A. L. T. C. official hidepowder method, will show about 25 per cent. of tanning matter or substances absorbed by hide. Such a purified extract has been put upon the market under the name of „Pinewood“ or „Fichtenholz“ extract. If attempts are made to tan with this extract alone, it is difficult, if not impossible, to obtain a product which deserves the name of leather, the surface being apparently tanned, while the interior remains raw and unaltered, and the hide dries horny and usually of unsatisfactory colour. If, however, the hide be in the first instance partially tanned with some ordinary tanning material, or if some other tanning extract be used in conjunction with the pinewood extract, leathers are produced similar in appearance to those of ordinary tannages, as the pinewood extract appears capable of absorption, giving firmness and weight, although it probably contains no bodies analogous to the ordinary tannins. It may therefore ultimately become a useful addition to the tanner's resources, but while experiments with it were at first apparently successful as a weighting and solidifying tan, some constituent appeared to accumulate in the liquors which led ultimately to the production of brittle or tender leather. Whether this was due to mismanagement, the writers cannot at the moment say, but so far as they are aware, but little of the extract has been sold to tanners under its own name. It is, however, obviously a tempting material for the extract manufacturer, as considerable quantities can be added to tanning extracts without altering their appearance, and it shows a good percentage of tanning strength by the ordinary method of analysis. It is therefore important in the interests of the tanner that means should be discovered for the detection, and if possible the estimation of pine-

<sup>1)</sup> Reprint, kindly sent by the authors, from the Journal of the Society of Chemical Industry, March 31, 1909. No. 6, Vol. XXVIII.

wood extract in mixture, and a good deal of time has been devoted by the writers to the attempt to discover a satisfactory qualitative colour reaction, and it has been found that the following modification of the ordinary test for lignine with aniline and hydrochloric acid is very delicate and quite satisfactory.

To 5 c. c. of the extract solution, which should be of about the ordinary strength employed for analysis, 0.5 c. c. of aniline is added, and the whole is well shaken, and 2 c. c. of concentrated hydrochloric acid is then added to the mixture. With all ordinary extracts this has the effect of immediately clearing the turbidity caused by the aniline, and a perfectly transparent solution results, but where pinewood extract is present, even in comparatively small quantity, a precipitate is rapidly produced which gradually rises to the top of the liquid. Heating is not necessary, and on the whole not desirable, though it sometimes increases the rapidity of the separation of precipitate. The reaction, however, is immediate, and any slight turbidity which arises after considerable standing should be disregarded, as it sometimes occurs in the case of unmixed, extracts, possibly from minute traces of ligneous matter. It is possible that this method may be developed into a quantitative form, but this has not yet been attempted by the authors.

It was also found that the „tanning substance“ of the pinewood, while it was estimated as tannin by the ordinary hide-powder process, was only to a very small extent capable of reducing permanganate in the Löwenthal method, and therefore gave almost negative results in tannin, a pinewood extract showing about 25 per cent. of matters absorbed by hide being only equivalent by the Löwenthal method to about 4 per cent. of gallotannic acid. This property of low oxidisability is not shared to nearly an equivalent extent by any ordinary tanning material, and therefore pinewood extract can be detected, and even estimated approximately if present in considerable quantity, by comparison of the gravimetric and Löwenthal results.

The following table gives the values as compared to gallic acid of the tanning matters absorbed by hide-powder from 3 samples of sulphite cellulose extract, and average values for those of oakwood and chestnut extracts, with which it is most likely to be mixed.

Extract.		Gallic acid value of 1 grm. tannin.
„Fichtenholz“	I. . . . .	0.129
„	II. . . . .	0.090
„	III. . . . .	0.137
„	average . . . . .	0.119
Chestnut	„ . . . . .	0.604
Oakwood	„ . . . . .	0.527

It was hoped by the authors to develop on this basis an approximate quantitative method; and arithmetically, if  $a$  be the gallic acid value of the genuine extract,  $b$  the (lower) value for „pinewood“, and  $c$  that experimentally

found for an unknown mixture,  $\frac{a-c}{a-b}$  should be the fraction of the total „tannin“ found by ordinary gravimetric analysis which is due to „pinewood“. Not only, however, are the required constants usually unknown, and subject to considerable variation in different extracts made from the same material, but even when the method is applied to known mixtures, the results are only approximate, and usually indicate less than the actual amount of „pinewood“ really present, suggesting that the absorption of one of these matters by the hide is affected by the presence of the other. This point is still under investigation, and may lead to interesting results.

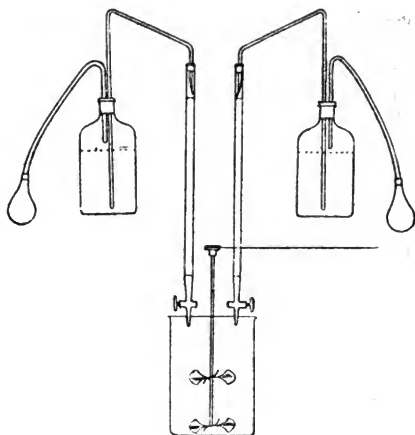
## The use of the Löwenthal Method in the Control of Tannery Liquors<sup>1)</sup>.

*Die Verwendung der Löwenthal-Methode bei der Kontrolle der Gerbebrühen. — L'emploi de la méthode Loewenthal dans le contrôle des jus tanniques.*

By Prof. H. R. PROCTER and S. HIRST.

For the purposes of a recent paper on „The Detection of Sulphite Cellulose Liquors“ (see page 185), factors were determined for the calculation of Löwenthal results to equivalent values of „tanning matters“ as estimated gravimetrically, for a considerable variety of extracts and other tanning materials. The Löwenthal method is fully described in Procter's „Leather Industries Laboratory Book“, and details need not be repeated, but as a large number of titrations had to be made, some mechanical improvements were adopted which greatly facilitated the operation. Self-filling burettes of the simple form shown in the figure were used both for permanganate and indigo, and the titration was carried out in a beaker of about 1 litre capacity fitted with a spindle carrying two small screw propellers, made either of stiff celluloid or of brass coated with celluloid varnish, and driven by a small turbine or electric motor. For comparison, a similar beaker filled with an already titrated liquid was placed in a similar light and beside that in use. Under these conditions titrations were very rapidly made and with almost absolute concordance, and the systematic use of the method for control of the tanning strength of liquors naturally suggested itself. Of course there is nothing new in such an idea, but no carefully thought-out and systematic mode of work has hitherto been published. For practical purposes the method requires to be as simple and rapid as is compatible with concordant results, and as tanning materials are now almost universally bought by the I. A. L. T. C. method of analysis, it is important that the figures should be comparable with this method, and on this account detannisation by chromed hide-powder was preferred to that by gelatine, although the latter is theoretically more exact, being less affected by astringent non-tanning matters, such as gallic acid.

<sup>1)</sup> Reprint, kindly sent by the authors, from the Journal of the Society of Chemical Industry March 31, 1909. No. 6, Vol. XXVIII.



Since the actual amount of permanganate used varies somewhat with the operator and the details of titration, the usual method of calculating the results of a Löwenthal analysis is by direct comparison with a supposed pure solution of gallotannic acid, but as actually pure gallotannic acid cannot be obtained, allowances have to be made for an assumed but unascertained amount of impurity; commercial gallotannic acid of the best quality usually reducing more permanganate than the theoretically pure substance. Gallic acid, being crystallisable, is readily obtained in a pure form, and is oxidised by permanganate in a similar way to gallotannic acid, 1 grm. of crystallised gallic acid reducing approximately the same amount of permanganate as 1.34 grms. of the portion of the purest obtainable gallotannic acid absorbed by chromed hide-powder. There is, however, little advantage in calculating in this way, since few, if any, of the tannin materials in use contain solely gallotannic acid, and the different tannis are well known to reduce permanganate in somewhat varied proportions. It is therefore more practical and convenient to state the results of experiment in terms of gallic acid, and it is easy to obtain a factor by which the latter can be approximately calculated to any tannin as determined by the hide-powder method.

The following solutions are employed: — (1) Pure airdried gallic acid, 0.1 grm. per 100 c. c. freshly made. (2) Purest indigo-carmin, 5 grms. per litre, with 50 grms. of concentrated sulphuric acid, 25 c. c. being used for each determination. A solution of 1 grm. „indigo pure B. A. S. F.“ in 25 c. c. concentrated sulphuric acid diluted to 1 litre with 25 c. c. added sulphuric acid, may also be employed. These solutions both keep well. 25 c. c. of either must require 25—30 c. c. of permanganate for oxidation, or a larger measured volume must be used. (3) Permanganate of potash solution, 0.5 grm. per litre, made by the dilution of a 5 grm. per litre solution at frequent intervals, as very weak solutions do not keep satisfactorily.

The liquor to be tested must be so diluted that 5 c. c. will not consume more than two-thirds of the permanganate required by the 25 c. c. of indigo always used, and thus the complete titration can always be made with the contents of a 50 c. c. burette. Sufficiently accurate readings can be made from the upper edges of the liquids without the use of a float. It is important that the stirring turbine should run with fair uniformity (if hand-stirring is relied on, it must be constant and efficient), and the dropping should be at a regular rate. Generally this may be as fast as separate drops can be counted, until the original blue colour has become yellow-green, after which permanganate is added drop by drop to complete discharge of the blue. It is well occasionally to time the titration so as to ensure constant work. The titration is even more easy by good artificial light diffused by ground glass or tissue paper than by daylight, the removal of the last trace of blue being shown by a very marked brightening of colour; but as the end-points are not quite identical, all the titrations for any single analysis must be done in the same light.

The tanning matter is of course indicated by the difference of titration of the original and detannised liquor, but as neither dissolved salts or traces of hide-substance have any appreciable effect on the titration, the detannisation may be much simpler than that required for actual gravimetric analysis. Washing of hide-powder after chroming is quite needless, the powder being merely chromed, pressed, weighed, and the requisite water added; and 6 c. c. of the detannised liquor counted as five; but a still greater simplification may be effected by the use of Prof. Paessler's dry „lightly chromed“ powder, or by the use of freshly air-dried chrome leather machine shavings as suggested by Kopecky. About 7 grms. of the dry powder and a little kaolin should be added to 100 c. c. of the diluted liquor, well mixed by hand shaking, and shaken for 10—15 minutes in the machine. The moisture of such quantity of a powder only amounts at most to 1 gm. even if the whole of it acts as water of dilution, which is very doubtful, and can at most cause an error of 1/100th. of the total tannin in the diluted liquor; and as the analysis is only for comparative purposes, and the error, such as it is, is a constant one, it may well be neglected. The detannised liquor is filtered till clear through paper, and 5 c. c. is with 25 c. c. of indigo twice titrated. If the work is systematic, the amount of dilution required for each class of liquor will be known sufficiently nearly; if not, a simple titration of the undetannised liquor will be a sufficient guide, and for this purpose it is better to dilute too much than too little. The final result is of course divided by the number of c. c. of original liquor taken per litre and multiplied by 1000. It is best to use distilled water for this dilution, but any good tap water will do for titration. Whether the liquor should be filtered clear before or after dilution, or not at all, is a matter for consideration; but if not, any suspended reds, such as those of quebracho, or the catechin of gambier, will largely dissolve on dilution, and be estimated as tannin, which is not necessarily an error, since to some extent the same thing happens as liquors become exhausted in the tannery. It is not necessary to filter the liquor for detannisation, and a good compromise would be to filter only the portion of diluted liquor required for titration, through any good quantitative paper. The systematic method of work would then be that the liquors to be tested would be brought to the



laboratory first thing in the morning, and there diluted as required. 100 c.c. of each of the diluted liquors would be placed in shaking bottles with the requisite dry chromed hide-powder and kaolin and shaken by hand till well mixed; and a portion of each of the diluted liquors filtered, the first turbid portions being rejected. The operator would then shake the bottles in the machine, and set their contents to filter while he proceeded with the titrations of the diluted liquors.

The first step is to make fresh the weak permanganate by diluting 100 c.c. of 5 grm. per litre strength to 1 litre, as the strong solution keeps well while the weak soon alters, and to shake this very thoroughly in the stockbottle to ensure complete mixture. 25 c.c. of the indigo is then twice titrated alone, and the titration repeated with 5 c.c. of the freshly-made gallic acid solution, 0.1 grm. in 100 c.c. The sum of the differences between these will give the permanganate value of 0.01 grm. of gallic acid, which will be practically constant from day to day with careful work and a single operator, and perhaps need not be every day repeated.

The titration of 5 c.c. of the diluted liquors is now similarly performed, and then that of 5 c.c. of the corresponding detannised portions, the titrations always being done in duplicate to check possible errors, and the sum of the two results taken. If now the result of the detannised liquor be deducted from that of the original diluted liquor the quantities of permanganate consumed by indigo will cancel each other, and the result will be the permanganate value of the tannin of 10 c.c. of (diluted) liquor; and

Permanganate consumed by gallic acid	:	permanganate consumed by liquor	:	1 grm. per litre gallic acid	:	grm. per litre of tannin in liquor expressed as gallic acid.
--	---	---------------------------------------	---	------------------------------------	---	---

If for 1 grm. per litre, the weight of the actual tannin corresponding to 1 grm. of gallic acid be substituted, the strength of the diluted liquor will be obtained directly in grm. per litre in „tanning matter“; and from this by simple multiplication by the dilution, that of the original liquor. 1.34 in place of 1 will give the strength in terms of gallotannic acid; 1.76 is the average of about 30 analyses of all the common tanning materials, and Table I. gives factors averaged from several analyses of each of the more important.

If, however, it be desired to obtain an actual experimental figure for the liquors of the particular tannery, or for any particular tanning material, this is easily done by combining the Löwenthal with an ordinary gravimetric analysis of an average liquor by the shake method; the actual „total soluble“ and „non-tannin“ solutions being used for the titration. Then the result in grm. per litre found gravimetrically, divided by the „gallic acid value“ by Löwenthal, will give the factor required, viz., the weight of the tannin corresponding to 1 grm. of gallic acid.

The Löwenthal method as applied to liquors not only has the advantage over the gravimetric method of much greater rapidity, but is probably of greater relative accuracy with weak liquors, as no concentration is required; the following figures obtained independently for a set of liquors by two different students illustrating the sort of concordance to be expected. The factor used was 1% or 1.66, which was the average of several determinations of the materials used.

TABLE I.

Material.	Tannin value of 1 grm. gallic acid.	Gallic acid value of 1 grm. tannin.	Gallic acid value of 1 grm. non-tans.
Chestnut extract . . . . .	1.52	0.655	0.095
„ „ . . . . .	1.67	0.596	0.085
„ „ . . . . .	1.64	0.607	0.080
„ „ . . . . .	1.77	0.565	0.199
„ „ . . . . .	1.70	0.590	0.200
Solid Chestnut extract . . . . .	1.66	0.600	0.245
Chestnut wood . . . . .	1.61	0.618	0.313
Average . . . . .	1.65	0.604	
Oakwood extract . . . . .	1.79	0.557	0.115
„ „ . . . . .	1.93	0.516	0.047
„ „ . . . . .	1.98	0.504	0.068
Oakwood . . . . .	1.88	0.531	0.116
Average . . . . .	1.89	0.527	
Myrobalans extract . . . . .	1.70	0.586	0.157
„ „ . . . . .	1.82	0.549	0.185
Myrobalans . . . . .	1.67	0.597	0.126
Average . . . . .	1.73	0.577	
Mimosa D extract . . . . .	1.74	0.574	0.053
„ „ . . . . .	1.66	0.602	0.184
„ „ . . . . .	1.71	0.584	0.094
Liquid quebracho extract . . . . .	1.63	0.612	0.222
Quebracho wood . . . . .	1.70	0.588	0.220
Average . . . . .	1.69	0.592	
Larch bark . . . . .	1.96	0.509	0.056
Hemlock bark . . . . .	1.97	0.501	0.083
Hemlock extract . . . . .	2.28	0.437	0.035
Spruce bark . . . . .	2.53	0.395	0.104
Average . . . . .	2.18	0.460	
Valonia extract . . . . .	1.80	0.553	0.060
Valonia . . . . .	1.58	0.632	0.086
Sumach . . . . .	1.53	0.650	0.073
„ . . . . .	1.47	0.680	0.084
Oakbark . . . . .	1.71	0.583	0.112
Mimosa bark . . . . .	1.88	0.529	0.031
Mangrove bark . . . . .	1.46	0.682	0.004
Gambier cube . . . . .	1.78	0.559	0.325
Average of all above materials	1.76	0.573	
Gallotannic acid . . . . .	1.34	0.742	—
Fichtenholz I. („Pinewood extract“) .	7.75	0.129	0.096
„ II. . . . .	11.11	0.090	0.043
„ III. . . . .	7.3	0.137	0.031
Average . . . . .	8.72	0.119	

TABLE II.

Liquor.	Tanning matter per cent.	
	A.	B.
1st Suspender . . . . .	0·17	0·17
2nd „ . . . . .	0·39	0·39
1st Handler . . . . .	0·85	0·82
2nd „ . . . . .	1·20	1·20
3rd „ . . . . .	1·48	1·50
4th „ . . . . .	2·13	2·12
5th „ . . . . .	3·33	3·27
6th „ . . . . .	4·23	4·21

The method is one which can easily be mastered by any intelligent youth without much chemical knowledge, and if it were combined at the same time with lime-water determinations of acidity, would give information as to variations in the working of a yard which could hardly fail to be valuable commercially. It is, however, only to be recommended for continuous and systematic work, and its use for occasional analyses is more troublesome than the ordinary gravimetric method.

The method is equally adapted to the control of spent tans, since very weak liquors can be as accurately determined as strong ones, 10 c. c., or more, if necessary, being used for each titration instead of 5, so that a sufficient quantity of water can be used for complete exhaustion. The material can be dried, ground fine, and extracted in the Procter extractor in the usual way; but for comparative tests it would often be sufficient to boil up 5 lb. of the wet material as it comes from the leaches with a gallon of water for half an hour, allow to stand overnight, and draw off the liquor, making up to one gallon, if necessary, by the addition of enough water to the material to supply the loss by evaporation, and Löwenthal the liquor. Though this would give no precise information as to the exact amount of tannin left in the materials, it would at once detect any variations in the completeness of the leaching, and if compared to an occasional more complete analysis, would probably give all necessary information.

As regards the theoretical significance of the Löwenthal results, it is interesting to note that the table of factors given, partially bears out the statement formerly made that catechol tannins reduce materially less permanganate than gallotannic acid or pyrogallol tans. 1 grm. of the purest gallo-tannic acid is only equal in reducing power to 0·742 grm. of gallic acid, and in all cases the reducing power of the „tanning matters“ absorbed by hide-powder is still lower, the highest being that of sumach, of which in one sample 1 grm. had equal reducing power to 0·680 grm. gallic acid; while the lowest are the tannins of coniferous barks, ranging from about 0·4 for spruce bark to 0·5 for larch and hemlock. Chestnut extracts average about 0·6. Oakwoods and myrobalans range from 0·5 to 0·6, while mangrove bark, a pronounced catechol tan, reached 0·68.

(To be continued.)

No. 361.

# Collegium.

5. VI. 1909.

## The use of the Löwenthal Method in the Control of Tannery Liquors.

*Die Verwendung der Löwenthal-Methode bei der Kontrolle der Gerbebrühen. — L'emploi de la méthode Loewenthal dans le contrôle des jus tanniques.*

By Prof. H. R. PROCTER and S. HIRST.

(Continued.)

These differences are not so large as was a priori to be expected, a fact which greatly facilitates the use of the method for liquor testing, but which proves that the permanganate required is dependent rather on the differences of constitution of the individual tannins than on the catechol or pyrogallol nucleus. It is also evidence that even in those tannins most allied to gallotannic acid, the substance estimated by hide-powder is not simply gallo-tannic acid, but either includes other less oxidisable matters or compound tannins of a more complex character, and very possibly in many cases, glucosides.

The gallic acid values of the different tannins are characteristics which may be used, like the saponification values and iodine values of fats, as a means of identification. Thus an „oakwood“ extract with a gallic acid value over 0.6 may be justly suspected of being a chestnut. Even in genuine extracts the differences in value which are found, no doubt point to real differences in the character of the tannin due to manufacture, mode of growth, or age, which deserve closer investigation.

In this connection it may be interesting to quote some results of detannisation by gelatine (described in Procter's „Leather Industries Laboratory Book 1)\*), as compared with various hide-powders. It has been shown that by this modification of the method, the separation of gallo-tannic acid from gallic acid is very approximately accurate, although perhaps by a compensation of errors, traces of gallic acid being precipitated and traces of the tanno-gelatine dissolved in the acid liquor. Addition of more salt diminishes the latter error but increases the former.

TABLE III.  
Gallic acid equivalent to non-tannins.

Extract.	Gelatine salt and acid	Freiberg unchromed powder	Vienna unchromed powder	Paessler's chromed powder	American chromed I. A. L. T. C.
Oakwood, (reputed) . . .	0.255	0.221	0.163	0.149	0.149
Oakwood, Gondolo . . .	0.160	0.144	0.132	0.115	0.115
Chestnut, solid . . . . .	0.331	0.354	0.320	0.242	0.245
Chestnut, liquid . . . . .	0.297	0.300	0.297	0.209	0.199

\*) To 50 c. c. of liquor add 25 c. c. of fresh 2 per cent. gelatine solution, 25 c. c. of a saturated solution of salt containing 50 c. c. of sulphuric acid per litre, and a teaspoonful of kaolin, shake for 15 minutes and filter and titrate 10 c. c. instead of 5 c. c.

It will be observed that in most cases the non-tannins are highest in the case of gelatine precipitation, though in some cases they are approached or even exceeded by the unchromed hide-powders used by shaking, while those of the chromed powders are invariably much lower. It appears therefore that as regards the oxidisable matters estimated by permanganate, the unchromed powders give results nearer the scientific truth, but the much closer concordance of the chromed powders fully justifies their use for commercial purposes, and further it must be remembered that in gravimetric analysis these oxidisable and generally astringent non-tannins form only a small portion of the whole. The close agreement of Prof. Paessler's lightly chromed powder with that officially chromed, establishes the suitability of the former as a detannising agent for the Löwenthal process, and encourages the hope that a dry chromed powder may ultimately be produced, which will avoid not only the chroming, but the much more troublesome washing immediately before use which is now required.

If the gelatine method is preferred to hide-powder for liquor control it is quite as rapid, and probably less affected by large amounts of non-tannins, but the results are not directly comparable with gravimetric analysis, and some samples of gelatine exercise a slight reducing effect on permanganate, not amounting in blank experiments to more than about 0.2 c. c. per 10 c. c. of the non-tannin filtrate, and probably due to traces of sulphites. This, if desired, is easily determined and allowed for.

---

## The Commercial Control of Tannery lime Liquors.<sup>1)</sup>

### *Die Betriebskontrolle der Aescherbrühen.*

By HUGH GARNER BENNETT, M.S.C.

The lime liquors used for the depilation of hides and skins in leather manufacture are always used for several packs of goods, and although a new lime liquor is an almost completely sterile medium, the solvent effect it exerts on the various proteid matters which enter it causes a gradual increase in the amount of organic matter which is in solution. In this way it is made possible for certain bacteria to thrive, and these also assist in dissolving further quantities of both keratinous and gelatinous matter. When such liquors therefore are repeatedly used, there is not only a rapid accumulation of hydrolytic and putrefactive decomposition products of the proteids, but also an almost proportionate multiplication of the fermentive organisms; and it is evident that if this repeated use be continued indefinitely, the liquor will continue to unhair, but by virtue of its bacterial rather than its chemical activity.

In the manufacture of many leathers it is important that this bacterial action should not be taken too far, and it is in all cases desirable to know how far it is necessary, and to ascertain whether any given lime liquor is

---

<sup>1)</sup> Reprint, kindly sent by the author, from the Journal of the Society of Chemical Industry, March 31, 1909. No. 6, Vol. XXVIII.

likely to produce the desired effect. Many processes have therefore been suggested for determining the age and degree of „mellowness“ of and old lime liquor. The most obvious way is to determine the amount of dissolved hide substance in the liquor by the estimation of nitrogen by Kjeldahl's method, but this is far too tedious for the control of the ordinary lime yard, and is resorted to only in special cases. The estimation of the free ammonia has also been taken to indicate the age and character of such lime liquors, partly under the impression that this ammonia had a powerful unhairing action, and partly with the idea that its quantity was at any rate roughly proportional to the total dissolved hide substance and also to the bacterial activity. The accurate estimation of ammonia in a lime liquor, however, is a matter of some difficulty, and usually involves a somewhat complicated apparatus. It has recently been stated, moreover, that ammonia in old limes does not give the depilatory and solvent effect so long attributed to it, and that the effect of old limes is due almost entirely to bacterial action. The estimation of peptone acids formed by the action of formaldehyde after the removal of the lime with zinc sulphate, has recently been proposed as a measure of the dissolved hide substance, but its author, as well as the present writer, found that the results it yields are by no means strictly proportionate to the nitrogen determined by Kjeldahl's method.

The method now suggested has been employed by the author for some years, but because of its somewhat empirical nature and scientific imperfections, he has not thought it desirable to publish it. The present paper is due to the fact that it was found to be more accurate than was expected, and also because it was found to be exceedingly useful and convenient for control work. The decomposition of the proteid matters of the skin results in formation of peptones, the calcium salts of amido acids and other weak acids, amines and a certain quantity of ammonia, all of which are of a weakly basic nature. The method of determining these is simply to titrate 25 c. c. of the filtered lime liquor with N/10 hydrochloric acid in the presence of phenolphthalein and methyl orange, the former being sensitive only to the strong bases (e. g., lime), whilst the latter is also sensitive to the weak bases mentioned above. The 25 c. c. liquor are placed in a white porcelain basin and diluted somewhat with distilled water. Phenolphthalein (3 drops of a 1 per cent. solution) is added, and the N/10 acid slowly run in with constant stirring until the pink colour just disappears; the volume of acid used being then noted. Methyl orange (2 drops of a 0.1 per cent. solution) is now added to the basin, and the addition of standard acid continued until the indicator first distinctly changes towards red; the volume of acid used is again noted. The difference between the two readings represents the weak bases formed by the decomposition of the hide, and is proportional to the „dissolved hide substance“ and to the bacterial activity and „mellowness“ of the lime liquor. It is of course known that the end-point in titrating ammonia in the presence of phenolphthalein is not very accurate, but the quantity of ammonia in ordinary lime liquors is usually small, and forms a very meagre proportion of the nitrogenous decomposition products, and hence the error caused by its presence is not sufficient to impair seriously the accuracy of the method. The end-point with methyl orange, on the other hand, is not perfectly sharp, but can usually be confirmed

very closely by a duplicate titration. The following results were obtained with a series of lime liquors, using the above method, and also estimating nitrogen by Kjeldahl's method and by the formaldehyde method recently suggested by the author.

(1) Titration difference for 25 c. c. lime liquor using N/10 hydrochloric acid.	(2) Ammonia obtained by Kjeldahl method; equivalent in N/10 sodium hydroxide.	(3) Formaldehyde method, no. of c.c. N/10 sodium hydroxide required.	Ratio of column (3) to column (1).
4.10	2.80	2.80	0.68
5.37	3.50	3.55	0.68
11.0	7.45	7.50	0.68
11.75	8.05	8.10	0.68
13.5	9.05	9.10	0.67

The relative concordance between the various methods with lime liquors so widely varying in age was greater than the author expected, and at any rate justifies the process now suggested for control work. The above results were obtained with lime liquors from a large leather factory where a regular system of liming is employed, and it may be taken therefore that for these liquors, 1 c.c. titration difference (with N/10 hydrochloric acid and 25 c.c. liquor) corresponds to 0.0053 grm. of dissolved hide substance. The author has received about 30 other comparative analyses of lime liquors from the factory, all of which confirm this factor. The most discrepant results occur with the comparatively fresh limes, in which the titration difference is small; a slight error in the end point causing a comparatively large percentage error.

It is possible, of course, that other tanyards with other systems of liming may find a different factor, but the probability is that it will be constant for any regular system. In cases where a small amount of sulphide of sodium is regularly used to assist depilation, a constant error will be introduced in the factor, depending upon the amount of sulphide. The titration must also in this case be conducted with considerable dilution; the sodium hydrate and sulphydrate formed from the sulphide being then accurately alkaline and neutral respectively to phenolphthalein, whilst both are alkaline to methyl orange. In cases of quick depilation with considerable quantities of sodium sulphide, the most useful figure will be the total alkalinity as determined with methyl orange. The author desires to thank Mr. Arnold Seymour Jones for his assistance in carrying out the analytical work here recorded.

# A Method for the Estimation of Nitrogen in Organic Substances; and in Particular, for the Determination of Hide-substance in Leathers and of Dissolved Hide-substance in the soak Liquors and lime Liquors of the Leather Factory.<sup>1)</sup>

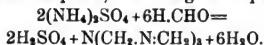
*Eine Methode zur Bestimmung von Stickstoff in organischen Substanzen; im Besonderen zur Bestimmung von Hautsubstanz in Ledern und von gelöster Hautsubstanz in den Weich- und Aescherbrühen einer Lederfabrik.*

By HUGH GARNER BENNETT, M.S.C.

The Kjeldahl process of nitrogen estimation is open to several sources of error, and numerous forms of apparatus have been devised to carry it out with the maximum convenience, accuracy, and speed. The great advantage of the process now suggested is that no such apparatus is at all necessary, the whole operation being conducted in one flask.

It is some years since the reaction between ammonia and formaldehyde to form hexamethylenetetramine was first employed as a means of estimating the latter, but it is only recently that the same reaction has been utilised for the estimation of ammonia. It has been shown, however, that if a formaldehyde solution be added to an ammonium salt, the formation of hexamethylenetetramine takes place as usual, and the acid combined with the ammonia remains as free acid, and can be titrated (Ronchèse, J. Pharm. Chim., 1907 [VI.], 25, 611—617). It is now suggested, therefore, that this process of ammonia estimation should be combined with the Kjeldahl method of digesting with sulphuric acid, for the estimation of nitrogen in organic substances.

The substance under examination is digested as usual with sulphuric acid until the liquor is clear, and the excess of acid carefully neutralised by adding a solution of caustic soda until a pink colour is obtained with phenolphthalein. A neutral solution of formaldehyde is then added, liberating the sulphuric acid present as ammonium sulphate, according to the equation:—



Hexamethylenetetramine is quite neutral to phenolphthalein and the liberated sulphuric acid is then titrated with *N*/10 sodium hydroxide solution until the pink colour returns. From the amount of *N*/10 alkali used, the amount of ammonia originally present as ammonium sulphate, and hence also the amount of nitrogen present in the substance under examination can easily be determined.

This mode of procedure has been found very convenient for the estimation of hide-substance in leathers, one of the most important determinations in leather analysis. From 0.4 to 0.5 grm. of leather is accurately weighed out into a Jena flask of about 500 c. c. capacity and digested over a small flame with 15 c. c. of concentrated sulphuric acid until clear. The liquor in the flask is then carefully neutralised to phenolphthalein; a 50 per cent. solution of soda

<sup>1)</sup> Reprint kindly sent by te author, from the Journal of the Society of Chemical Industry, March 31, 1909. No. 6, Vol. XXVIII.



is used until the solution is nearly neutral, and the neutralisation then completed with  $N/10$  sodium hydroxide. The formaldehyde solution (25 c. c. of about 40 per cent. strength) is now added to the flask, and after mixing well the liquor is titrated with  $N/10$  caustic soda until a permanent pink is obtained. Each c. c. of  $N/10$  alkali required corresponds to 0.0017 grm. of ammonia or 0.0014 grm. of nitrogen, or 0.00786 grm. of hide-substance, as hide-substance contains 17.8 per cent. of nitrogen. Commercial solutions of formaldehyde are usually slightly acid, and of course must be made neutral before adding to the flask. This may be done by neutralising to phenolphthalein with standard caustic soda, or by shaking the solution up with barium carbonate and allowing it to stand overnight. The following results were obtained with leathers treated with this process and with the ordinary Kjeldahl process: —

No. of leather sample employed	Percentage of nitrogen found	
	Formaldehyde method	Kjeldahl method
1 . . . . .	12.20	12.20
2 . . . . .	12.50	12.48
3 . . . . .	12.20	12.20
4 . . . . .	14.70	14.68
5 . . . . .	14.90	14.90
6 . . . . .	12.08	12.12
7 . . . . .	12.21	12.19
8 . . . . .	11.64	11.61
9 . . . . .	13.25	13.24
10 . . . . .	11.67	11.65
11 . . . . .	12.40	12.40

In applying the process for the estimation of dissolved hide-substance in soak liquors and lime liquors, 100 c. c. of the filtered liquor is pipetted into the Jena flask, made distinctly acid with sulphuric acid, evaporated to small bulk, and then digested with concentrated sulphuric acid and titrated as before. The following results have been obtained with a series of tannery lime liquors: —

Liquor	Mgrms. of nitrogen per 100 c. c. liquor	
	Formaldehyde method	Kjeldahl method
1 . . . . .	15.68	15.68
2 . . . . .	42.00	41.90
3 . . . . .	45.36	45.29
4 . . . . .	19.88	19.80
5 . . . . .	50.96	50.96
6 . . . . .	12.60	12.51
7 . . . . .	42.00	41.85

The amount of hide-substance which has gone into solution is usually calculated on the assumption that 17·8 grms. of nitrogen correspond to 100 parts of dissolved hide-substance.

It is of course conceivable that in certain cases some complication may arise which will prevent the successful use of this method. One such case has come under the author's notice. In determining the nitrogenous matter in silk by both Kjeldahl and formaldehyde methods, the following results were obtained: —

Sample	Percentage of nitrogen.			
	Formaldehyde method		Kjeldahl method	
Black silk . . . . .	(1)	7·4	(1)	8·7
	(2)	7·4	(2)	8·6
White silk . . . . .	(1)	7·1	(1)	8·3
	(2)	7·1	(2)	8·2

The analyses (1) and (2) were duplicate determinations, and always showed concordance, but the two methods yield different results. For some reason a constant error is introduced, but the cause is not very obvious. A possible explanation is that amine sulphates are formed instead of ammonium sulphate, and that the amine is distilled off with ammonia in the ordinary process and neutralises some of the standard acid, but that it is not acted upon or estimated in the formaldehyde process. Longer digestion with sulphuric acid might overcome this difficulty.

The author's thanks are due to Mr. Arnold Seymour Jones for his assistance in carrying out the experimental work recorded above.

## Note on the Diffusion of Chromium, Iron and Aluminium Salts through Gelatine Jelly.<sup>1)</sup>

### *Bemerkung über die Diffusion von Chrom-, Eisen- und Aluminiumsalzen durch Gelatine-Gallerte.*

By Prof. H. R. PROCTER and DOUGLAS J. LAW.

The experiments described in the following note were prepared in the first instance as a lecture demonstration, but though the results throughout must merely be regarded as qualitative they appear to present some points of interest which make them worthy of a permanent record.

If a solution of a coloured crystalline salt, such as copper sulphate, is poured on the top of solidified gelatine jelly, it diffuses into it somewhat

<sup>1)</sup> Reprint, kindly sent by the authors, from the Journal of the Society of Chemical Industry, March 31, 1909. No. 6, Vol. XXVIII.

rapidly, its progress being easily traced by the change of colour in the transparent jelly. It has been shown by Fick that in many cases diffusion in jellies is practically as rapid as in still water. In the case of coloured substances of a less definitely crystalline character the diffusion is slower, and the ultimate penetration less, while solutions of a distinctly colloidal nature either do not penetrate at all or do so to a comparatively small extent. If a mixture of two coloured substances is employed of different degrees of diffusibility two zones of diffusion are formed, of which the deeper consists only of the more diffusible substance. When operating with colourless salts, bases, or acids, it is frequently easy to determine their progress by the addition of a suitable indicator, thus, that of strong bases is shown by the addition of phenolphthalein, or that of acids, by the same reagent coloured with a trace of caustic alkali.

As salts of chromium and other metals of the same group are very prone to hydrolysis and the formation of basic salts, it was of interest to determine not merely the progress of the chrome salt but that of the hydrolysed acid, and for this purpose a 5 per cent. jelly was used coloured pink with slightly alkaline phenolphthalein. This was allowed to set in Nessler cylinders, or for the purpose of lantern demonstration, in parallel-sided cells, and the solution to be tested was poured upon the top of the jelly. That gravitation had little influence on the rapidity of the diffusion was proved by repeating a similar experiment with an inverted tube. As the chrome salts diffused into the jelly, their progress was clearly noted by their colour, which, whatever the colour of the solution, is generally in the jelly of a dull bluish green, somewhat between the colour of the well-known green and violet modifications. As, however, the chrome salts hydrolyse considerably, the penetration of the acid was much more rapid, with the consequence that a broad zone was formed beyond the chrome in which the colour of the phenolphthalein was discharged. As a rule the boundaries of these zones, though naturally shading into each other, were sufficiently sharp to allow of easy approximate measurement, especially as regards the edge of the diffused chrome salts. That of acid was distinctly sharper in the case of chrome alum than in that of chromium chloride solution. The results of these experiments are shown in the following tables, the depth of diffusion being stated in centimetres. Experiments were made with a half-saturated solution of chrome alum containing about 1 per cent. of chromium and with a 10 per cent. solution of chromium chloride containing 1.4 per cent., 10 c. c. being in each case placed above the gelatine in the Nessler tube. As the first experiments were not intended to be qualitative, this solution was not renewed, but it must be observed that under these conditions the diffusing solution must become continuously weakened with the progress of the diffusion, so that in the later stages the diffusion would go on very slowly. Before any calculations therefore could be made, this would have to be taken into account, together with the possible swelling or contraction of the jelly, and if it were possible to apply the method quantitatively it would probably be better to employ larger quantities of the solution kept gently stirred and replaced by new solution before sensible change had taken place in the concentration.

(To be continued.)

No. 362.

# Collegium.

12. VI. 1909.

## Bericht der Analysenkommission der „Deutschen Sektion“.

*Report of the German section's commission on tanning analysts.  
Rapport de la commission des analyses de la section allemande.*

Erstattet von Prof. Dr. PAESSLER.

Bei der Redaktion eingelaufen am 5. VI. 1909.

OST 1543

Die Analysenkommission der Deutschen Sektion, die im Jahre 1907 auf der in Frankfurt am Main stattgefundenen Sitzung gewählt worden war und bereits im Jahre 1908 über ihre Tätigkeit im Collegium (1908, Seite 209 ff., Seite 383 ff.) berichtete, hat inzwischen ihre Arbeiten fortgesetzt. Es sind von den Mitgliedern der Kommission auf Vorschlag des Berichterstatters bei sechs Extrakten (Kastanienextrakt, Fichtenrindenextrakt, Myrobalanenextrakt, flüssig. kaltlös. Quebrachoextrakt, fester regulärer Quebrachoextrakt) vergleichende Nichtgerbstoff-Bestimmungen in doppelter Ausführung vorgenommen worden, und zwar nach der offiziellen Methode mit amerikanischem weissem Hautpulver, mit Freiburger weissem Hautpulver, welche beide vor der Verwendung erst chromiert und gewaschen werden müssen, und mit Freiburger schwachchromiertem Hautpulver, das nur gewaschen zu werden braucht, ferner nach dem Zeuthen'schen Verfahren, das sein Urheber im Collegium (1908, Seite 366) beschrieben hat, unter Verwendung des Freiburger chromierten Hautpulvers. Was das Freiburger weisse Hautpulver anlangt, so wurde zu den neuen vergleichenden Analysen ein Präparat verwendet, das nicht so weit zerkleinert und mehr von körniger als von wolliger Beschaffenheit war. Es hatte sich nämlich durch Versuche ergeben, dass das Quellen, das das frühere weisse Hautpulver bei der Verwendung für die Schüttelmethode zeigte, eine Folge der weitgehenden Zerkleinerung und der wolligen Beschaffenheit war. Aus diesem Grunde wurden Versuche vorgenommen, um ein Hautpulver von geringerem Zerkleinerungsgrad und von körniger Beschaffenheit herzustellen. Das hierbei erhaltene Hautpulver wurde zu den Analysen verwendet, über deren Ergebnisse weiter unten berichtet werden wird. Es sei jedoch schon jetzt bemerkt, dass bei diesem Hautpulver der Zerkleinerungsgrad nicht weit genug ging und dass infolgedessen wohl das Auswaschen keine Schwierigkeiten bereitete, aber auf der anderen Seite das Aufnahmevermögen für den Gerbstoff etwas beeinträchtigt war, sodass die Nichtgerbstoffgehalte etwas höher ausfallen mussten. Ich schicke dies voraus, damit bei der Beurteilung der mit diesem Hautpulver erhaltenen Ergebnisse dieser Umstand berücksichtigt wird.

Was das Zeuthen'sche Verfahren anlangt, so habe ich dieses kurz nach der Veröffentlichung und schon vor der Brüsseler Konferenz eingehend geprüft und es hierbei als durchaus beachtlich und als eine wesentliche Vereinfachung der

offiziellen Schüttelmethode befunden. Die Zeuthen'schen Angaben, dass das Auswaschen in der Filterglocke sehr leicht und vollständig von statten geht, hat sich in jeder Weise bestätigt. Ich habe nach der Prüfung der Zeuthen'schen Methode eine kleine Aenderung an diesem Verfahren vorgenommen, durch deren Anwendung ein Einwand, der gegen das Zeuthen'sche Verfahren erhoben werden könnte, von vornherein beseitigt wird. Herr Zeuthen bläst das nasse Hautpulver nach dem Auswaschen in der Filterglocke in ein trockenes Becherglas und ergänzt das Gewicht des im Hautpulver befindlichen Wassers auf 35 g. Auf diese Weise wird die Gerbstofflösung stärker verdünnt als es bei der offiziellen Methode der Fall ist. Wenn ich persönlich auf Grund von Versuchen dieser stärkeren Verdünnung keine Bedeutung beimesse, so ist es doch nicht ausgeschlossen, dass er von anderer Seite als Einwand gegen das Zeuthen'sche Verfahren benutzt wird. Aus diesem Grunde habe ich die Verdünnung vermieden, und zwar dadurch, dass man die Filterglocke mit einer Saugflasche verbindet und dann soviel Wasser wie irgend möglich absaugt. Auf diese Weise lässt es sich mühelos erreichen, dass das Hautpulver nicht mehr als 20 g Wasser aufgesogen enthält. Man braucht meist nur Bruchteile eines Grammes zur Ergänzung auf 20 g plus Gewicht der Trockensubstanz des Hautpulvers. Herr Zeuthen schlägt ferner vor, statt 6.5 g Hautpulver-Trockensubstanz nur 6.0 g oder 5.5 g zu verwenden, damit das Hautpulver nicht zu fest in die Glocke gestopft zu werden braucht. Um auch nach dieser Richtung hin keine Abweichungen von der offiziellen Methode zu haben, bin ich der Meinung, es bei 6.5 g zu belassen und für das Auswaschen die grössten Filterglocken sich auszusuchen oder sie für diesen Zweck überhaupt etwas grösser herzustellen. Führt man das Zeuthen'sche Verfahren mit den beiden kleinen Abänderungen aus, so gleicht es vollständig der offiziellen Methode, nur kommt das bereits fertig chromierte Hautpulver zur Verwendung, ferner erfolgt das Entfernen der löslichen Stoffe auf andere und zwar wesentlich einfachere Weise. Das Zeuthen'sche Verfahren hat vor der offiziellen Methode den grossen Vorzug, dass jede für die einzelne Untersuchung erforderliche Hautpulvermenge für sich ausgewaschen wird, dass die Entfernung des Gerbstoffes hierdurch viel eleganter wird und den Ansprüchen genügt, die man sonst bei Ausführung von analytischen Arbeiten zu stellen gewohnt ist. Grundsätzliche Bedenken gegen das Zeuthen'sche Verfahren können nicht vorgebracht werden, nachdem gerade durch die Arbeiten der Analysenkommission der Deutschen Sektion nachgewiesen ist, dass das bereits chromierte Hautpulver sich ebenso verwenden lässt wie das weisse Hautpulver, dass es ebenso haltbar ist und auch nach längerem Lagern, selbst bei sulfitierten Extrakten, dieselben Nichtgerbstoffgehalte liefert wie das weisse Hautpulver.

Es sind von den einzelnen Mitgliedern der Analysenkommission bei den verschiedenen Hautpulvern auch blinde Versuche ausgeführt worden. Bei der Diskussion über diesen Punkt war auf früheren Versammlungen von verschiedenen Seiten hervorgehoben worden, dass es nicht gelingt, das Hautpulver so auszuwaschen, dass man beim blinden Versuche, wie englische Kollegen wiederholt angegeben haben, nur Bruchteile eines mg oder überhaupt nichts Unlösliches findet. Gerade von deutschen Kollegen waren, obwohl dem Auswaschen die grösste Sorgfalt zugewandt worden war, niemals so niedrige Werte gefunden worden. Prof. Procter hat sich über diesen Punkt kürzlich im

Collegium (1909, Seite 137 ff.) ausführlich geäußert und genaue Angaben über seine Arbeitsweise, ferner über die von ihm hierbei erhaltenen Ergebnisse gemacht. Ich möchte zunächst diejenigen Ergebnisse mitteilen, die die Mitglieder der deutschen Analysenkommission mit den oben genannten Hauptpulvern bei Ausführung der blinden Versuche nach der offiziellen und nach der Zeuthen'schen Methode erhalten haben. Diese befinden sich in der Tabelle 1 zusammengestellt; diese Werte sind die Mittel von zwei Einzelbestimmungen.

TABELLE I.

	Dr. Bosch	Dr. Moll	Prof.Dr. Philip	Dr. Sichling	Versuchsanstalt: Dr.Sluyter   Knabe	
In 60 ccm sind Lösliches:	mg	mg	mg	mg	mg	mg
Offiz. Meth., Amer. weiss Hp.	1.1	2.7	9.9	4.2	6.0	7.4
„ „ Freiberg. „ „	—	3.9	—	5.9	7.0	7.5
„ „ „ chrom. „	—	3.0	—	4.0	7.0	3.8
Zeuthen'sche Methode						
Freiberger chrom. „	3.0	4.2	0.0	5.1	6.0	4.1

Aus diesen Werten ist zu ersehen, dass bei den blinden Versuchen die Ergebnisse sehr schwanken, dass einige der Kollegen auf sehr niedrige Werte kommen, während sie bei anderen verhältnismässig hoch liegen. Wir haben inzwischen in der Versuchsanstalt die Versuche fortgesetzt und sind bestrebt gewesen, durch recht oftmaliges Auswaschen mit destilliertem Wasser unter genauer Einhaltung der von Professor Procter mitgeteilten Vorschriften die niedrigeren Werte zu erhalten, jedoch ohne Erfolg. Es scheinen hier Umstände mitzuspielen, die man vorläufig nicht kennt. Im übrigen bin ich der Meinung, dass es für das Ergebnis bei der eigentlichen Nichtgerbstoffbestimmung gleichgültig ist, ob man bei den blinden Versuchen auf ganz niedrige oder auf die höheren Werte kommt, denn die späteren Ergebnisse zeigen, dass nicht etwa diejenigen Analytiker, die bei den blinden Versuchen die niedrigsten Zahlen erhalten, die niedrigsten Nichtgerbstoffgehalte, und diejenigen mit den höchsten Werten bei den blinden Versuchen die höchsten Nichtgerbstoffgehalte erhalten. Hieraus ist zu folgern, dass selbst in den Fällen, wo die blinden Versuche höhere Werte ergeben, bei den eigentlichen Analysen die löslichen Stoffe durch den Gerbstoff ausgefällt werden, sodass sie keine Fehlerquelle bilden. Es hat infolgedessen keinen praktischen Wert, nachzuforschen, warum der eine Analytiker viel, der andere wenig lösliche Stoffe bei der Ausführung der blinden Versuche erhält.

Ich komme jetzt zur Besprechung der Ergebnisse, die die Kommissionsmitglieder bei der Untersuchung der erwähnten sechs Extrakte nach den verschiedenen Methoden unter Benutzung der verschiedenen Hauptpulver erhalten haben. Diese Ergebnisse sind in den Tabellen 2—4 zusammengestellt. Ich bemerke, dass einige Analytiker aus Zeitmangel nicht sämtliche in dem Arbeitsplan vorgeschlagenen Bestimmungen ausgeführt haben, weswegen die betreffenden Ergebnisse in den Tabellen fehlen.

TABELLE II.

Nichtgerbstoff- gehalt	Dr. Bosch			Dr. Moll			Prof. Dr. Philip			Dr. Sicking			Versuchsanstalt Dr. Stryter			Versuchsanstalt Krahe			Grösster Unterschied	Mittel
	1.	2.	Mittel	1.	2.	Mittel	1.	2.	Mittel	1.	2.	Mittel	1.	2.	Mittel	1.	2.	Mittel		
<b>1. Kastanienextrakt.</b>																				
Offiz. Methode:																				
Amer. weiss. Haup.	12.11	12.14	12.1	12.4	12.8	<b>12.6</b>	12.0	12.1	12.1	12.3	12.3	12.3	11.8	12.1	<b>11.9</b>	12.2	12.8	12.5	0.7	12.35
Freiberg. "	—	—	—	13.1	12.5	<b>12.8</b>	—	—	—	12.6	12.7	12.65	12.7	12.1	12.8	12.4	12.5	12.45	0.35	12.7
" chrom. "	—	—	—	13.1	12.8	12.95	—	—	—	13.3	13.5	<b>13.4</b>	13.3	13.0	13.0	12.4	12.5	12.45	0.95	12.90
Zeuthen'sche Meth.:																				
Freib. chrom. Htp.	12.9	13.0	13.0	13.2	13.0	13.1	13.0	13.0	13.0	13.2	13.2	<b>13.2</b>	12.4	12.7	12.5	12.5	12.7	12.6	0.7	12.9
<b>2. Fichtenrinden- extrakt.</b>																				
Offiz. Methode:																				
Amer. weiss. Haup.	12.0	11.8	11.9	11.9	11.0	11.75	11.7	11.4	11.6	12.0	12.1	12.05	11.6	11.4	<b>11.5</b>	12.3	12.3	<b>12.3</b>	0.8	11.85
Freiberg. "	—	—	—	12.3	12.2	<b>12.25</b>	—	—	—	12.7	12.8	12.75	12.5	12.4	12.4	12.9	13.1	<b>13.0</b>	0.75	12.6
" chrom. "	—	—	—	11.8	11.6	<b>11.7</b>	—	—	—	11.9	11.7	<b>11.8</b>	12.0	11.6	11.8	11.7	11.8	11.75	0.1	11.75
Zeuthen'sche Meth.:																				
Freib. chrom. Htp.	12.35	12.4	<b>12.4</b>	11.9	12.1	12.0	11.8	11.8	11.8	11.9	12.0	11.95	11.9	12.2	12.0	11.4	11.7	<b>11.6</b>	0.8	11.95

TABELLE III.

Nichtgerbstoff- Gehalt:	Dr. Bosch			Dr. Moll			Prof. Dr. Philip			Dr. Sichling			Versuchsanstalt Dr. Sluyter			Versuchsanstalt Knabe			Größter Unterschied	Mittel
	1.	2.	Mittel	1.	2.	Mittel	1.	2.	Mittel	1.	2.	Mittel	1.	2.	Mittel	1.	2.	Mittel		
5. Quebrachoextrakt, fest, katalitisch. Offiz. Methode: Amer. weiss. Hautp. Freiberg. „ „ chrom. „ Zeuthen'sche Meth.: Freibg. chrom. Htp.	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0
	—	—	—	13.4	13.6	13.5	—	—	—	15.1	15.3	15.2	12.8	12.4	12.6	12.1	12.7	12.4	2.8	13.4
	—	—	—	14.2	14.8	14.5	—	—	—	—	—	—	15.6	16.0	15.8	15.3	15.5	15.4	1.3	15.2
	—	—	—	12.6	13.0	12.8	—	—	—	13.4	14.2	13.8	12.4	12.8	12.6	12.7	13.1	1.29	1.2	13.0
	—	—	—	12.8	13.0	12.9	—	—	—	12.9	13.3	13.1	12.4	12.4	12.4	12.5	12.6	12.55	0.7	12.7
6. Quebrachoextrakt, fest, regulär. Offiz. Methode: Amer. weiss. Hautp. Freiberg. „ „ chrom. „ Zeuthen'sche Meth.: Freibg. chrom. Htp.	—	—	—	5.4	5.6	5.5	4.8	4.8	4.8	5.9	6.2	6.05	6.0	6.8	6.4	6.9	7.3	7.1	2.3	6.0
	—	—	—	7.2	7.8	7.5	—	—	—	—	—	—	8.4	8.8	8.6	8.8	8.9	8.85	1.35	8.3
	—	—	—	5.8	5.8	5.8	—	—	—	6.7	7.1	6.9	6.4	6.8	6.6	6.1	6.3	6.2	1.1	6.4
	—	—	—	5.6	5.8	5.7	4.8	4.8	4.8	6.0	6.4	6.2	6.0	6.0	6.0	5.9	6.0	5.95	1.4	6.15
	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—



TABELLE IV.

Nichtgerbstoff- Gehalt	Dr. Boesch			Dr. Moll			Prof. Dr. Philipp			Dr. Sicking			Versuchsanstalt Dr. Stuyter			Versuchsanstalt Knabe			Grösster Unterschied	Mittel
	1.	2.	Mittel	1.	2.	Mittel	1.	2.	Mittel	1.	2.	Mittel	1.	2.	Mittel	1.	2.	Mittel		
<b>3. Myrobalanenextrakt.</b> Offiz. Methode:																				
Amer. weiss. Hautp.	11.3	10.7	<b>11.0</b>	11.3	11.4	11.35	11.3	11.3	11.3	11.3	11.6	<b>11.45</b>	10.9	11.3	11.1	10.9	11.1	11.0	0.45	11.2
Freiberg. „	—	—	—	12.0	12.3	<b>12.15</b>	—	—	—	11.7	11.9	11.8	11.3	11.6	11.5	11.5	11.6	11.55	0.65	11.75
„ chrom. „	—	—	—	11.6	11.6	<b>11.6</b>	—	—	—	11.5	11.3	11.4	11.2	11.2	11.2	11.1	11.2	<b>11.15</b>	0.45	11.35
Zenthern'sche Meth.:																				
Freibg. chrom. Htp.	11.3	11.4	11.35	11.5	11.5	<b>11.5</b>	11.2	11.5	11.4	11.5	11.5	11.5	10.4	10.9	10.7	10.6	10.8	10.4	0.8	11.2
<b>4. Quebrachoextrakt,</b> <b>flossig, kaltlöslich.</b> Offiz. Methode:																				
Amer. weiss. Hautp.	5.9	6.0	5.95	5.5	5.7	5.6	5.3	5.3	<b>5.3</b>	6.4	6.5	<b>6.45</b>	5.4	5.3	5.4	5.5	6.0	5.15	1.15	5.15
Freiberg. „	—	—	—	6.1	6.3	<b>6.2</b>	—	—	—	6.4	6.5	6.45	6.5	6.9	<b>6.7</b>	6.3	6.4	6.35	0.5	6.4
„ chrom. „	—	—	—	5.7	5.7	5.7	—	—	—	6.2	6.6	<b>6.4</b>	5.6	5.6	5.6	5.5	5.7	5.6	0.8	5.8
Zenthern'sche Meth.:																				
Freibg. chrom. Htp.	6.2	6.1	6.15	5.8	5.8	5.8	6.0	6.2	6.1	6.2	6.2	<b>6.2</b>	5.8	6.0	5.9	5.6	6.1	5.85	0.4	5.8

Ich möchte zunächst vorausschicken, dass bei den jetzigen vergleichenden Analysen nach der Schüttelmethode die Uebereinstimmung unter den verschiedenen Analytikern im Allgemeinen entschieden eine bessere ist als bei den früheren Analysen. Es ist hieraus zu folgern, dass man sich auf die Schüttelmethode besser eingearbeitet hat. Bezüglich des Freiburger weissen Hautpulvers verweise ich auf die früher gemachte Mitteilung, dass dieses Präparat nur von einem Versuche herrührte und dass infolge der nicht weit genug gehenden Zerkleinerung die Absorptionsfähigkeit nicht genügend war. Da sich diese Angelegenheit hierdurch erledigt und weitere Versuche mit der Herstellung eines anderen weissen Hautpulvers ausgeführt werden, so unterlasse ich es, die mit dem erwähnten Hautpulver erhaltenen Ergebnisse zu besprechen. Die folgende Tabelle 5 enthält eine Zusammenstellung der grössten Unterschiede im Nichtgerbstoffgehalt und der mittleren Nichtgerbstoffgehalte bei Anwendung der verschiedenen Hautpulver nach den beiden Methoden; am Fuss der Zusammenstellung befinden sich die Mittel hierfür für sämtliche sechs Extrakte. Aus diesen Werten (Tabelle 5) sind die eigentlichen Schlussfolgerungen zu ziehen. Der grösste Unterschied ist im Mittel am niedrigsten bei dem chromierten Hautpulver und bei der Zeuthen'schen Methode und am höchsten bei der offiziellen Methode mit dem amerikanischen Hautpulver. Es darf bei der Beurteilung aber nicht übersehen werden, dass bei den Analysen nach der offiziellen Methode mit dem chromierten Hautpulver eine geringere Anzahl als in den anderen beiden Fällen zugrunde liegt, ferner, dass das Mittel für den grössten Unterschied durch die entsprechenden Werte bei den beiden festen Quebrachoextrakten in die Höhe gedrückt wird. Infolge der geringen Einwage von festen Quebrachoextrakten fallen geringe Unterschiede viel mehr ins Gewicht. Auf jeden Fall geht aus diesen Zahlen hervor, dass bei Verwendung des Freiburger chromierten Hautpulvers für die offizielle Schüttelmethode und bei der Zeuthen'schen Methode unter Verwendung des gleichen Hautpulvers die Uebereinstimmung unter den Ergebnissen der verschiedenen Analytiker zum Mindesten nicht schlechter, sondern eher besser ist als bei der offiziellen Methode mit amerikanischem Hautpulver. Was nun die Höhe der Nichtgerbstoffgehalte in den drei Fällen anlangt, so zeigen die mittleren Zahlen für die einzelnen Extrakte und die hieraus berechneten Mittelzahlen für sämtliche sechs Extrakte, dass bei der offiziellen Methode mit dem amerikanischen weissen Hautpulver dieselben Nichtgerbstoffgehalte erhalten werden wie mit dem Freiburger chromierten Hautpulver und bei der Zeuthen'schen Methode dieselben Zahlen wie bei der offiziellen Methode. Zu demselben Ergebnisse bin ich auch bei der in der Versuchsanstalt ausgeführten Untersuchung von etwa 20 Mustern der verschiedensten Gerbmaterien und Gerbeextrakte nach den beiden Methoden gekommen. Alle diese Ergebnisse und die Tatsache, dass das Auswaschen des Hautpulvers bei der Zeuthen'schen Methode wesentlich einfacher sich gestaltet und den Ansprüchen der quantitativen Analyse viel besser entspricht, führen zu dem Schlusse, dass die Zeuthen'sche Methode Vorzüge vor der offiziellen Methode hat und dass sie deswegen eine allgemeine Einführung verdient. Es würde damit zweifellos ein weiterer wichtiger Schritt in der Entwicklung und in der Verbesserung der Gerbmaterianalyse getan werden.

Nachdem die Arbeiten der Analysenkommission der Deutschen Sektion,

sowie die von anderen Analytikern ausgeführten Analysen gezeigt haben, dass man auch bei der Schüttelmethode eine gute Uebereinstimmung erzielen kann, wäre es wünschenswert, dass diejenigen Kreise, die sich noch ablehnend gegenüber der Schüttelmethode verhalten, im Interesse der Einheitlichkeit ihren Widerstand aufgeben und die Ergebnisse der Schüttelmethode voll anerkennen.

TABELLE V.

	Grösster Unterschied			Mittl. Nichtgerbstoffgehalt		
	Offizielle Meth.		Zeuthen- sche Methode	Offizielle Meth.		Zeuthen- sche Methode
	Amerik. weisses Hautp.	Freibgr. chrom. Hautp.		Amerik. weisses Hautp.	Freibgr. chrom. Hautp.	
	%	%	%	%	%	%
1. Kastanienextrakt . .	0.7	0.95	0.7	12.25	12.95	12.9
2. Fichtenrindenextrakt .	0.8	0.1	0.8	11.85	11.75	11.95
3. Myrobalanenextrakt .	0.45	0.45	0.8	11.2	11.35	11.2
4. Quebrachoextrakt, flüssig, kaltlöslich .	1.15	0.8	0.4	5.75	5.8	5.8
5. Quebrachoextrakt, fest, kaltlöslich . . . . .	2.8	1.2	0.7	13.4	13.0	12.7
6. Quebrachoextrakt, fest, regulär . . . . .	2.3	1.1	1.4	6.0	6.4	6.15
Mittel:	1.37	0.77	0.8	10.1	10.2	10.1

## I. A. L. T. C. — I. V. L. I. C. — A. I. C. I. C.

Unser Mitglied und Mitarbeiter für das Collegium, Herr *Dr. M. Nteren-sten* wurde zum „Lecturer in Bio-chemistry“ und zum Vorstand der biochemischen Abteilung an dem University College in Bristol (England) gewählt und hat diese Berufung angenommen.

The paper „Note on the diffusion of Chromium, Iron and Aluminium salts through Gelatine Jelly“ will be continued in the next issue (No. 363) of the Collegium. K. Sch.

Honorary Editor, Ehren-Redakteur, Rédacteur d'honneur  
Karl Schorlemmer in Worms a. Rh.

No. 363.

# Collegium.

19. VI. 1909.

## Note on the Diffusion of Chromium, Iron and Aluminium Salts through Gelatine Jelly.

*Bemerkung über die Diffusion von Chrom-, Eisen- und Aluminumsalzen durch Gelatine-Gallete. — Remarque sur la diffusion de sels de chrome, fer et d'aluminium par la gelatine.*

By Prof. H. R. PROCTER and DOUGLAS J. LAW.

(Continued.)

Both solutions of the normal salts and others rendered basic with definite additions of sodium carbonate were employed, and one of the most striking facts observed was that the rate of diffusion and the apparent amount of hydrolysed acid was in the case of chrome chloride unaffected by these conditions, and the differences scarcely if at all exceeded that of probable experimental errors, while with the chrome alum, the diffusion of the chromium was rendered much slower, but without any corresponding influence on that of the acid. From a solution of chrome alum rendered green by boiling, the diffusion of acid was much more marked than from the violet normal salt, supporting the view that the change of colour was due to hydrolysis and the formation of a basic salt. As has been noted, the solution of chromium chloride employed was materially stronger than that of the chrome alum, and perhaps this may explain the differences of effect. A further experiment is in progress with solutions of equal chromium concentration.

The rate of diffusion was found to be quite independent of the bore of the tube.

An interesting effect noticed in some of the experiments both with chromium chloride and chrome alum was the production of striae or layers of green parallel to the surface and of greater intensity than the layers above and below. These recall the somewhat similar effects observed in the diffusion of bichromate in gelatine containing traces of silver nitrate, or conversely of silver nitrate in bichromated gelatine. The latter has been recently investigated by R. E. Liesegang (Kolloide Z., 1907, 2, 70), who finds that it is much influenced by the presence of gelatoses or decomposed gelatine. Oswald has explained the phenomenon as due to the existence of a supersaturated solution of silver chromate which diffuses without „germs“ are spontaneously formed, and the concentration falls to saturation, and again diffuses till it again becomes sufficiently supersaturated. Liesegang points out that the gelatoses increase the solubility of silver chromate. Although no two salts which mutually give rise to a less soluble one are present in the green chrome solutions, the explanation is probably somewhat similar. The hydrolytic

09.5.  
1457

dissociation and diffusion of the acid makes the salt continually more basic until at last a part becomes incapable of further diffusion, and possibly acts as a semipermeable membrane to the more basic part, while the more acid or normal portion diffuses further until it in turn becomes too basic. It is also possible that the basic salt passes spontaneously from the sol to the gel condition at a certain degree of basicity, leaving a more acid salt in solution, as it is well known that when separation takes place in such basic solutions, the portion unprecipitated is much more acid than before, the gel formation being only reversible in presence of considerable excess of acid.

The phenomena in the case of iron and aluminium salts are very similar in character to those just described, the diffusion of the acid always considerably preceding that of the base. In the case of ferric chloride, the salt fixed is of the deep brown characteristic of basic ferric salts. With alumina it is of course colourless, but may be made visible by the addition of a trace of yellow logwood infusion with which alumina forms a violet lake.

The experiments described are not only interesting as demonstrating in a striking way the hydrolysis of such salts, but also illustrate what has long been taught by one of us, and has recently been fully proved by Stiasny (Collegium, 1908, 337; J. Soc. chem. Ind. 1908, 1030), that the acid and the colloidal base are absorbed independently by the amphoteric gelatine or gelatinous hidefibre, and that either may be absorbed in excess according to the conditions of the experiment.

#### Diffusion of Chrome Chloride in Gelatine.

Basicity of chromium chloride solution 10 c. c. 10 per cent. $\text{CrCl}_3\cdot 6\text{OH}_2$	19 hours		67 hours		91 hours		115 hours	
	Chrome	Acid	Chrome	Acid	Chrome	Acid	Chrome	Acid
About 1·4 per cent. chromium Normal salt . . . . .	1·8	2·1	3·1	3·5	3·6	4·0	4·2	4·6
+ 1·3 c. c. N/1 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . . .	1·7	2·0	3·1	3·4	3·6	4·0	4·2	4·6
+ 2·6 c. c. N/1 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . . .	1·7	2·0	3·1	3·4	3·6	4·0	4·1	4·4
+ 5·7 c. c. N/1 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . . .	1·7	1·9	3·1	3·5	3·6	4·0	4·1	4·5
As basic as possible . . . . .	1·6	2·1	3·0	3·6	3·5	4·1	4·1	4·7
Basicity of chromium chloride solution 10 c. c. 10 per cent. $\text{CrCl}_3\cdot 6\text{OH}_2$	139 hours		163 hours		17 days		—	
	Chrome	Acid	Chrome	Acid	Chrome	Acid	—	
About 1·4 per cent. chromium Normal salt . . . . .	4·6	5·0	5·0	5·4	7·6	—	—	
+ 1·3 c. c. N/1 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . . .	4·6	5·0	5·0	5·4	7·6	—	—	
+ 2·6 c. c. N/1 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . . .	4·5	4·9	4·9	5·3	7·6	—	—	
+ 5·7 c. c. N/1 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . . .	4·5	5·0	4·9	5·4	7·3	—	—	
As basic as possible . . . . .	4·5	5·1	4·9	5·5	—	—	—	

# Diffusion of Chrome Alum in Gelatine.

Basicity of chrome alum solution About 1 per cent. chromium 1/2 saturated chrome alum (about 5 per cent.)	19 hours		67 hours		91 hours		115 hours	
	Chrome	Acid	Chrome	Acid	Chrome	Acid	Chrome	Acid
Normal salt . . . . .	1.1	1.2	1.9	2.1	2.2	2.5	2.6	3.0
+ 1 c. c. N/1 sodium carbonate	0.9	1.5	1.6	2.2	2.2	2.6	2.3	2.9
+ 2 c. c. N/1 sodium carbonate	0.8	1.9	1.3	2.4	1.7	2.8	1.9	3.1
As basic as possible . . . . .	0.7	1.7	1.2	2.3	1.6	2.7	1.7	3.5

Basicity of chrome alum solution About 1 per cent. chromium 1/2 saturated chrome alum (about 5 per cent.)	139 hours		163 hours		17 days		—	
	Chrome	Acid	Chrome	Acid	Chrome	Acid	—	
Normal salt . . . . .	2.9	3.3	3.1	3.5	4.7	5.3	—	
+ 1 c. c. N/1 sodium carbonate	2.5	3.1	2.7	3.4	4.1	5.0	—	
+ 2 c. c. N/1 sodium carbonate	2.0	3.4	2.1	3.6	3.0	4.9	—	
As basic as possible . . . . .	1.8	3.3	1.9	3.4	2.5	4.7	—	

*Détail des travaux présentés à la réunion du 3 Avril 1909 de la section française de l'A. I. C. I. C. (voir Collegium 1909, pg. 145.)*

## Recherches sur le tannage a l'Aldéhyde formique.

*Différents emplots de l'Aldéhyde formique en tannerie.*

*Researches on the tannage with formaldehyde. The different uses of formaldehyde in the tannery.*

*Untersuchungen über die Gerbung mit Formaldehyd. Verschiedene Anwendungen des Formaldehyds in der Gerberet.*

Par URBAIN J. THUAU.

Mes chers Collègues,

Ce n'est pas une théorie du tannage aux aldéhydes, que je viens formuler aujourd'hui devant vous, je me permets simplement de venir vous communiquer quelques observations basées sur des résultats d'expérience de tannage que j'ai faites avec l'aldéhyde formique comme corps principal.

Vous avez tous présent à la mémoire le procédé de Payne, breveté et employé par la Compagnie Pullmann, en Angleterre, procédé qui consiste dans l'emploi d'une faible solution de formaldéhyde avec une solution de carbonate de soude, pour le tannage des peaux. Ces peaux peuvent être tannées en quelques heures au tonneau; une fois tannées, elles doivent être bien lavées, puis traitées avec une solution de sulfate d'ammonium; elles peuvent ensuite être nourries et présentent alors l'aspect d'un cuir chamoisé mais blanc.

D'après R. Griffiths (Leather Trades Review, vol. XLI 1908) on peut remplacer le carbonnate de soude par différents sels minéraux, comme l'hypo-

sulfite de soude, le bisulfite de soude et l'alun; j'ai moi-même constaté qu'on pouvait remplacer ces sels par d'autres sels plus avantageux et probablement par tous les corps susceptibles de donner avec l'aldéhyde formique des polymères colloïdaux.

D'après Griffiths, l'alcali forme une base pour l'aldéhyde qui entre en combinaison avec les fibres; cette explication, selon lui s'accorderait alors avec ce fait que la formaldéhyde seule ne produit rien qui ressemble à du cuir commercial.

Pour nous, cette explication paraît un peu simpliste.

Je ne veux pas m'étendre sur la théorie de Nierenstein, pas plus que sur celle de Kopecky, théories qui, comme le fait remarquer Stiasny, dans sa remarquable étude sur les „Rapports de la Tannerie et de la Chimie des Colloïdes“ (Zeitschrift für Chemie und Industrie der Kolloïde, 1908-09), sont certainement bien loin de l'exactitude. Nierenstein rapproche le tannage à la formaldéhyde du tannage aux matières grasses; il considère le principe du tannage, dans la formation d'aldéhydes, comme l'acroléine, par l'oxydation des huiles dans le chamoisage. Quant à Kopecky, il attribue à la formaldéhyde une action très émulsionnante sur les graisses, et en particulier sur la graisse naturelle de la peau, qui formerait dans le cas du tannage à la formaldéhyde, le véritable principe tannant.

Vous savez avec quelle facilité les aldéhydes se combinent à eux-mêmes pour former des polymères, sous l'influence de divers réactifs, voire même sous l'action de la chaleur.

Sous l'action des alcalis, l'aldéhyde formique engendre des polymères d'un genre particulier, qui ne sont dédoublables ni par la chaleur ni par l'eau. Je vous rappelle en passant que cette polymérisation a un grand intérêt pour la synthèse des matières sucrées, puisque M. Loew (en 1885), en faisant agir un lait de chaux sur une solution d'aldéhyde formique, a obtenu une matière sucrée analogue au glucose et qui est un mélange de deux hexoses (le formose et le méthose). Ce mode de condensation des aldéhydes s'appelle l'aldolisation. En somme, sous l'action du carbonate de soude ou de potasse, l'aldéhyde formique donne naissance à des polymères et à des aldéhydes alcools qui sont

les dérivés du glycol méthylénique

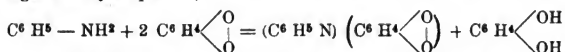
$$\begin{array}{c} \text{H} \quad \diagup \quad \text{C} \quad \diagdown \quad \text{OH.} \\ \text{H} \quad \diagdown \quad \text{C} \quad \diagup \quad \text{OH.} \end{array}$$

Du reste, l'étude cryoscopique d'une solution concentrée d'aldéhyde formique, dénonce aussi bien la présence de certains polymères comme le paraformaldéhyde, que celle de certains hydrates comme le glycol méthylénique, qui n'a jamais été isolé.

Auerbach réussissait à isoler, il y a quelques mois (Chemisches Centralblatt, 1907 II, 1734) des polymères cristalloïdaux et des polymères colloïdaux de la formaldéhyde, et qui étaient dus à une aldolisation de la formaldéhyde.

Dans le tannage à la formaldéhyde, il y a tout lieu de croire à une absorption des polymères colloïdaux de la formaldéhyde, par les fibres dermiques, et même à une combinaison, du reste la formaldéhyde employée seule n'a aucune action tannante...

Dans leur remarquable étude théorique du tannage, MM. Meunier et Seyewetz, après avoir rappelé la réaction de la quinone sur l'aniline, réaction qui régénère l'hydroquinone,



admettent, dans le cas de la fibre, une réaction analogue de la quinone sur les fonctions amidées de la molécule albuminoïde.

On sait que la formaldéhyde se combine à l'aniline pour donner un produit d'addition, l'anhydroformaldéhyd'aniline



de même, on peut admettre que les aldéhydes alcools qui dérivent par aldolisation de la formaldéhyde, se combinent à l'aniline, comme l'aldol lui-même, qui provient de l'aldolisation de l'aldéhyde acétique, se combine à l'aniline pour former la méthylquinoléine  $\text{C}^9\text{H}^6\text{N} - \text{CH}^3$ .

Dans le tannage à la quinone, il y a réaction de la quinone sur les fonctions amidées de la molécule albuminoïde, avec formation d'hydroquinone libre, tandis que dans le tannage à la formaldéhyde, il y a tout lieu d'admettre que le cuir est constitué par la combinaison directe des substances albuminoïdes de la peau, ou tout au moins certaines de ces matières albuminoïdes, avec les polymères colloïdaux de la formaldéhyde, provenant de son aldolisation par certains corps comme les carbonates alcalins, ou mieux, par la combinaison directe entre les fonctions amidées de la molécule albuminoïde avec les polymères colloïdaux de la formaldéhyde.

Il est même probable, comme le remarque Stiasny, que la peau accélère la formation des polymères colloïdaux, et je dirai plus, facilite la transformation des polymères cristalloïdaux en polymères colloïdaux de la formaldéhyde.

La fibre formolée étant un dérivé d'addition, n'est pas insolubilisée, mais cette fibre formolée est-elle insensible d'être insolubilisée complètement par des agents actifs de tannage? Je ne le crois pas; car, une fois que la fibre formolée a été à nouveau tannée, on peut retirer de ce cuir, une partie de la formaldéhyde combinée.

Il existe plusieurs réactifs pour reconnaître la présence de la formaldéhyde dans une solution: il y a le réactif à la phloroglucine; à une solution de formaldéhyde on ajoute dans un tube à essai, quelques centimètres cubes d'une solution de phloroglucine à un gramme par litre d'eau. En ajoutant un peu de potasse diluée, il se produit, en présence de la formaldéhyde, une coloration rouge sensible.

On peut remplacer le réactif à la phloroglucine, par celui de Gayon qui est général à tous les aldéhydes; ce réactif consiste dans l'emploi d'une solution de fuchsine décolorée par le bisulfite de soude, en présence d'acide chlorhydrique. L'aldéhyde recolorise la solution de fuchsine.

Ces deux réactifs sont assez sensibles, cependant il en est un troisième que je préfère de beaucoup. La phénylhydrazine, comme vous le savez, donne avec la formaldéhyde une hydrazone, et cette hydrazone donne avec le perchlo-



rure de fer en milieu oxydant, une matière colorante rouge sang. A une solution sujette de contenir de la formaldéhyde (et dans laquelle on peut si l'on veut précipiter le tannin s'il y en a), on ajoute quelques centimètres cubes d'une solution de chlorure de phénylhydrazine, puis quelques gouttes de perchlorure de fer, et quelques gouttes d'acide sulfurique, et en présence de la formaldéhyde on obtient une coloration rouge sang, tout à fait caractéristique.

Il est à noter que les polymères de la formaldéhyde donnent aussi cette réaction, qui permet infailliblement de reconnaître si un cuir a été tanné à la formaldéhyde, ou tout au moins si pendant le tannage, il a subi une opération quelconque à base de formaldéhyde. Certains extraits tannants sont décolorés en partie avec la formaldéhyde, et cela est très reconnaissable grâce à cette réaction.

J'ai retanné au chrome un cuir déjà complètement tanné à la formaldéhyde (un morceau de peau de vache); j'ai tout d'abord été étonné de voir avec rapidité le jus tannant (un bain d'alun de chrome) traversait ce cuir tanné, trois fois plus vite que si le cuir n'avait pas été tanné à la formaldéhyde. Ce cuir présentait une résistance supérieure à celle d'un cuir tanné uniquement au chrome; la coupe de ce cuir était très claire, et on aurait cru tout d'abord que ce cuir avait été tanné par un procédé à deux bains, tant la coupe était claire.

En faisant bouillir dans de l'eau un morceau de ce cuir formolé, puis chromé, j'ai reconnu dans cette eau, la présence de la formaldéhyde; la fibre formolée ne saurait donc être complètement insolubilisée par un nouveau tannage.

J'ai refait cette expérience de retannage avec une solution d'extrait de châtaignier; le cuir se traverse, comparativement avec de la tripe ordinaire, 4 à 5 fois plus vite; il est vrai qu'il faut ajouter qu'il absorbe alors une quantité bien moindre de tanin. La coupe de ce cuir est claire, et ce cuir présente une très grande dureté, qui peut certainement avoir une application industrielle. Ici aussi, on retrouve la présence de la formaldéhyde, dans l'extraction à l'eau, de ce cuir combiné.

Un morceau de tripe déchaulée ayant séjourné quelques heures dans une solution de formaldéhyde, sans alcali, se traverse beaucoup moins vite qu'un cuir tanné complètement à la formaldéhyde, mais légèrement plus vite que la tripe ordinaire et dechaulée; de plus la fleur est, dans le cas de la tripe ayant séjourné dans la formaldéhyde, beaucoup plus dure que dans tous les autres cas.

Cette action de la formaldéhyde seule, sur la tripe, la fait employer pour fixer le gonflement des peaux, et pour le tannage extra-rapide aux extraits. Pour ce dernier cas, on fait séjourner quelques heures, dans une solution de deux litres de formaline par mètre cube d'eau, les peaux bien déchaulées; en les sortant de cette solution, on peut mettre directement les peaux au tonneau sans crainte d'avoir du grain, ni d'avoir une vilaine fleur.

J'attire en passant votre attention sur ce point important que plusieurs fabriques de cuir rapide n'ont pas réussi, faute de déchauler complètement leurs cuirs. Dans le cas de l'emploi de la formaldéhyde, il se forme, quand les cuirs sont mal déchaulés, entre la chaux et la formaldéhyde, un composé polymérique qui tanne la peau. Ce cuir se tannera vivement soit, mais il n'aura aucun rendement.

J'arrive maintenant à un fait délicat qui touche certains fabricants d'extraits. Vous savez que la formaldéhyde se combine au bisulfite de soude pour donner naissance à un composé cristallisable soluble dans l'eau.

Prenons un extrait très sulfité, du mimosa par exemple, c'est-à-dire un quebracho très sulfité, et versant dans une de ses solutions, quelques gouttes de formaldéhyde, nous voyons de suite la solution changer de couleur, et prendre la coloration qu'elle devrait avoir si l'extrait n'était pas du tout décoloré. Un moyen simple de se rendre compte de ce fait, c'est de placer séparément dans deux vases contenant une même solution d'un extrait de quebracho très sulfité, dans l'un un morceau de tripe déchaulée, fixée par la formaldéhyde, et dans l'autre un morceau de tripe simplement déchaulée. Ce dernier au bout de quelques heures, sera de nuance rose clair, tandis que l'autre sera rouge.

On a souvent été étonné que certains cuirs ayant passé par une solution de formaldéhyde, donnent après tannage une nuance plus foncée que des cuirs ordinaires; cela vient simplement de ce fait qu'on employait alors en partie ou en totalité des extraits sulfités.

Une application industrielle très intéressante, de l'action de la formaldéhyde sur la fleur des cuirs, est son emploi possible pour la fabrication des fourrures, et celle des boeufs et vaches tannés avec leurs poils (comme les peaux de buffles). Lorsqu'on veut tanner des peaux avec leurs poils, il est assez difficile d'employer des tannages rapides au tonneau, car surtout au début du tannage, les poils se trouvent être arrachés facilement, et en été il est presque impossible de reverdir complètement des peaux sans laisser tomber des plaques de poils. Ici la formaldéhyde peut rendre de très grands services; il suffit de mettre les peaux dans une solution formolée, au bout de quelques jours de reverdissage, la fleur se durcit légèrement et les poils conservent alors une très grande adhérence à la peau.

Avant de terminer avec ces quelques applications de la formaldéhyde, je crois que son emploi peut être intéressant pour la décoloration des cuirs complètement tannés. Un cuir sec, de nuance plutôt foncée, ayant même des bordages noirs, remis en humeur, puis suspendu quelques heures dans une solution faible de formaldéhyde, puis rincé et resséché, donne une fois terminé une coloration beaucoup plus claire. Quant à la quantité de tannin qui s'est dissoute, elle est insignifiante. Cette dernière application a sans doute besoin de mise au point, mais je la crois intéressante, et c'est pourquoi je me suis permis de vous la signaler.

À la suite du travail présenté par Mr. Thuau, sur l'aldéhyde formique, Mr. Louis Meunier prend la parole. Il considère, comme l'a dit Mr. Thuau, que le tannage à la formaldéhyde n'est pas un tannage vrai, puisque l'on peut retirer facilement à ce cuir le formol qui n'est donc pas combiné rielllement.

Dans le tannage à la quinone, au contraire, la fibre se trouve complètement insolubilisée et il est impossible de retirer la quinone du cuir.

À propos de la théorie de Nierenstein au sujet du tannage à l'huile, que Mr. Thuau a rappelé, Mr. Meunier cite le travail de Mr. André

Piedallu, sur „une moisissure du tannage à l'huile, le *Monascus purpureus*“ (Compte-rendu de l'Académie des Sciences, 22 Février 1909).

Dans ce travail, Mr. Piedallu vient démontrer une hypothèse émise par M. M. Meunier & Seyewetz (Collegium 1908) à savoir que dans le tannage à l'huile il y avait intervention d'oxydases provenant de la nature et du mode de préparation des huiles employées.

Mr. Piedallu a démontré que la moisissure acidifie les huiles, les épaissit et les colore en brun plus ou moins foncé, elle sécrète une oxydase, colorant en vert l'artichaut et en bleu la teinture de Gaïac.

A la suite de la communication de Mr. Meunier, la parole est donnée à Mr. Gagnard qui confirme certaines des expériences faites par Mr. Thuan au sujet du tannage à la formaldéhyde. L'attrait d'un tannage préalable à la formaldéhyde avant le passage dans un jus tannique, réside surtout dans la facilité et la rapidité de pénétration du cuir ainsi traité, dans la couleur et la beauté apparente du produit obtenu.

Malheureusement, dit Mr. Gagnard, ce produit ne peut répondre à la définition du mot cuir, le tannage n'est pas stable et le cuir perd peu à peu ses qualités.

Comme Mr. Thuan, Mr. Gagnard, a constaté qu'un cuir ayant passé dans une solution de formaldéhyde et suspendu ensuite dans les jus d'une brosserie normale possède après son passage dans les jus une teinte aussi foncée qu'un cuir n'ayant pas subi l'action préalable de la formaldéhyde.

Peut-être cette dernière qui n'est pas combinée au cuir se détache-t-elle du cuir au sein de ces jus tanniques et n'agit plus alors sur la couleur des cuirs par ses propriétés réductrices.

Le tannage préalable des cuirs par la formaldéhyde (que l'on a répandue dans le commerce sous des noms variés: formaline, liqueurs dermiques, etc...) n'est intéressant que parcequ'il permet de tanner le cuir ensuite directement au tonneau, dans un temps très court et avec des jus tanniques très concentrés. Avec cette façon de travailler Mr. Andre Gagnard a pu obtenir un tannage complet en une trentaine d'heures; les cuirs étaient très bien traversés, de teinte très claire, en un mot le tannage était satisfaisant. A la sèche les cuirs s'éclaircissaient progressivement et il n'y avait à craindre aucun danger d'oxydation.

Après les opérations de lissage et de battage dans le cas du cuir à semelles, le cuir a une apparence de fermeté, mais après un séjour d'un mois en magasin, cette fermeté disparaît et le cuir devient de plus en plus déchirant, il perd toutes ses qualités de fermeté et de solidité; Mr. Gagnard a constaté que de plus ce cuir devenait très hygrométrique.

La diminution de la solidité et la facilité de déchirement sont dus à la formation à l'intérieur du cuir, d'acide formique, qui résulte de l'oxydation de l'aldéhyde formique, oxydation qui est favorisée par la porosité du cuir.

En résumé, dit Mr. Gagnard, cette méthode de tannage qui a fait la base de beaucoup de méthodes de tannage rapide, ne permet d'obtenir qu'un cuir de mauvaise qualité et qui ne mérite même pas le nom de cuir, puis qu'il se détanne complètement en quelques instants dans de l'eau à l'ébullition.

A la suite de la très intéressante communication de Mr. Gagnard, Mr. Meunier reprend la parole pour confirmer ce qu'il a déjà dit précédemment

à l'appui du travail de Mr. Thuau, que le tannage au formol n'était pas à proprement parler un tannage. Avec M. Seyewetz il a étudié le tannage préliminaire avec la quinone à la place de formol et a obtenu dans ce cas un cuir parfait; cette méthode de tannage avait tous les avantages du formol sans en avoir les inconvénients. De même que la fibre formolée, la fibre quinonée présente une affinité remarquable pour le tanin, ce qui permet d'obtenir un tannage simple et rapide, tout en donnant des rendements supérieurs. Mais alors que la fibre formolée abandonne très vivement son formol, la fibre quinonée reste identique à elle-même quels que soient les agents qui agissent sur elle, voire même l'eau bouillante.

## Sur le Reverdissage des Cuirots secs.

*The remoistening of dry hides. — Ueber das Wiederaufweichen der trockenen Häute.*

Par MM. L. MEUNIER et HUC.

BUT DU TRAVAIL. — Les peaux de mouton d'Australie, de l'Amérique du Sud et de Nouvelle-Zélande, qui sont traitées à Mazamet, en vue de leur délainage, arrivent à l'état de peaux séchées.

À leur arrivée, elles sont reverdies à l'eau, „sabrées“, puis épilées par le procédé „à l'échauffe“.

Pour réaliser le délainage à l'échauffe, on adopte, à Mazamet, le procédé suivant:

Les peaux sont suspendues par les pattes de derrière à des crochets fixés à des traverses de bois disposées à une faible distance du plafond, dans des chambres ou étuves complètement closes.

Les peaux subissent alors une fermentation portant surtout sur la cauche cornée et la couche de Malpighi et permettant par conséquent la séparation facile de la laine.

La séparation de la laine est faite sur le chevalet à l'aide de couteaux spéciaux.

Le „Cuirot délainé“ est alors suspendu par les pattes de derrière dans des étuves chauffées par un courant d'air chaud, jusqu'à ce qu'il soit sec.

À ce moment, le cuirot sec quitte l'usine du délainage et est vendu au mégissier.

Le premier travail du mégissier consiste à faire reverdir à l'eau le cuirot sec.

On constate alors que l'eau de reverdissage devient immédiatement laiteuse: elle s'enrichit rapidement en matières albuminoïdes abandonnées par la peau, à tel point qu'au bout d'un certain temps, le liquide des bassins de trempage prend un aspect boueux.

Étant donné l'intensité de cette perte de substance, nous nous sommes proposés de résoudre les problèmes suivants:

1<sup>o</sup> Quelle est la perte de substance que subit le cuirot sec pendant son reverdissage;

2° Quelle est la méthode à employer pour réduire cette perte;

3° Quelle est l'amélioration susceptible d'être réalisée sur la marchandise fabriquée par l'emploi de cette méthode.

Ce dernier point présentait un intérêt tout spécial, car le cuirot de Mazamet, une fois tanné, fournit une peau généralement creuse, et ce défaut est surtout marqué sur le cuirot au chrome.

#### I. Perte de substance subie par le cuirot pendant le reverdissage.

Pour déterminer la perte de substance subie par le cuirot pendant son reverdissage, nous avons mis à profit l'excellente méthode publiée récemment par le Professeur Stiasny et qui a été déjà résumée par l'un de nous (Voir Bull. Synd. Gén. 1909, p. 57).

Nous jugeons inutile de reproduire à nouveau le mode opératoire de Stiasny: nous devons cependant déclarer que nous avons été extrêmement satisfaits de son emploi. Il y a lieu de le recommander vivement aux industriels désireux de suivre exactement les pertes de poids que subit la peau dans les diverses périodes du travail de rivière.

Nos déterminations ont porté sur des opérations de reverdissage effectuées à 6°, à 15° et à 45°: les unes ont été effectuées avec agitation, les autres, sans agitation. Les peaux ont été maintenues dans l'eau (eau du Rhône titrant 15° hydrotimétriques) jusqu'à ce qu'elles soient pratiquement reverdies.

(A suivre.)

### A Rapid Method of Estimating the Acidity of Hidepowder.

*Eine schnell ausführbare Methode zur Bestimmung des Säuregehaltes in Hautpulver. — Une méthode rapidement exécutable pour la détermination de la teneur en acide dans la poudre de peau.*

By ALEX. T. HOUGH.

Contribution from the London Leather Industries Laboratories,  
Herold's Institute.

Received for publication 14. V. 1909.

The present Official Method of the I. A. L. T. C. for estimating tannin is now practically beyond reproach so far as concordance is concerned, as may be perceived by perusing the paper recently published by Professor Procter in the Collegium (No. 354, 17. 4. 1909), and yet there is room for improvement in the labyrinth of details surrounding the main essentials, and in particular — so far as this paper is concerned — in the estimation of the acidity of the hidepowder.

This point raised some little controversy, particularly between Bennett and Small, who pointed out rather cynically that the end point obtained by using the I. A. L. T. C. method was an extremely indefinite quantity, although the American method could not lay claim to greater accuracy.

Naturally a little experience is necessary to judge the endpoint of a titration taking from four to five hours, or even more, but nevertheless in careful, experienced hands the I. A. L. T. C. method is capable of yielding very good results, correct to 0.2 ccm which is near enough for all practical purposes.

The bête noir of the process however, is the time taken in the titration, and in proportion, the slow effects of the reagents upon the indicator, owing to slow diffusion through the colloid body.

The method now proposed by the author yields results which are identical with those obtained by the Official method of the I. A. L. T. C. and a moderately sharp reaction is obtained with the indicator in proportion to the time taken in titrating, which averages about two or three minutes.

The method simply consists in weighing out the equivalent of 6.5 grams of dry hidepowder as usual, adding about 100 cc of boiling distilled water, stirring for two or three minutes until the hidepowder is thoroughly soaked and partly gelatinised and then titrating while hot with N/10 NaOH using a liberal amount of phenolphthalein (3—4 cc) as indicator.

Within limits, the more gelatinisation which takes place in the hidepowder the better the reaction, and it is even advantageous sometimes to boil the hidepowder for five minutes or so, which treatment will not alter the results.

In this manner a fairly sharp reaction is obtained and a permanent pink results in a minute or two, the figures yielded being at the same time identical with those yielded by the more tedious Official method.

In conclusion I have to thank Mr. J. T. Terrell for his services in this matter.

## I. A. L. T. C. — I. V. L. I. C. — A. I. C. I. C.

### Deutsche Sektion. (D. S.)

#### *Berichtigung und vorläufiger Bericht über die Versammlung der D. S. am 13. Juni 1909 in Frankfurt a. M.*

In dem „Bericht der Analysenkommission der Deutschen Sektion“ (Collegium No. 362, S. 201 u. f.) sind einige Fehler unterlaufen, die nachstehend richtig gestellt werden sollen:

Tabelle I muss lauten:

TABELLE I.

	Dr. Bosch	Dr. Moll	Prof. Dr. Philip	Dr. Siehling	Versuchsanstalt: Dr. Stryter Knabe	
In 60 ccm sind Lösliches:	mg	mg	mg	mg	mg	mg
Offiz. Meth., Amer. weiss Hp.	1.1	2.7	0.9	4.2	6.0	7.4
„ „ Freiberg. „ „	—	3.9	—	5.9	7.0	7.5
„ „ „ chrom. „	—	3.0	—	4.0	7.0	3.8
Zeuthen'sche Methode						
Freiberger chrom. „	3.0	4.2	0.0	5.1	6.0	4.1

Ferner muss es heissen in Tabelle II unter 2. Fichtenrindenextrakt, Amer. weiss. Hautp., Dr. Moll 11.9, **11.6**, 11.75 anstatt 11.9, 11.0, 11.75.

Bei dieser Gelegenheit sei darauf hingewiesen auf die Besprechung des Punktes 1 der Tagesordnung „Bericht der Analysenkommission“. Der Referent Herr Prof. Dr. Paessler gab einen Ueberblick über die Arbeiten der Analysenkommission und führte in der Hauptsache das aus, was er in dem Bericht der Analysenkommission (Collegium No. 362) niedergelegt hatte. Er erläuterte die einzelnen Punkte noch näher und besprach an der Hand der Tabellen die bei den verschiedenen Analysen erhaltenen Zahlen.

An der dann folgenden Diskussion beteiligten sich ausser anderen hauptsächlich die Herren Prof. Philip und Dr. Wegner.

Herr Prof. Philip bemerkt, dass er die niedrigen Resultate beim blinden Versuch nicht nur einmal, sondern auch bei Wiederholungen sowohl mit Amerikanischem und Wiener wie auch mit dem Freiburger leichtchromierten Hautpulver gefunden habe. Der Zeuthen'schen Methode stehe die Schwierigkeit entgegen, dass nach der offiziellen Vorschrift das fertig chromierte Hautpulver nicht verwendet werden dürfe. Bei einigen Vergleichsversuchen mit Kastanien- und Eichen-Extrakten habe er die Beobachtung gemacht, dass mit dem leicht chromierten Freiburger Hautpulver höhere Nichtgerbstoffzahlen als mit dem selbst chromierten Wiener und Amerikanischen erhalten werden. Mit letzterem lasse sich leichter arbeiten als mit dem Freiburger weissen Hautpulver, weswegen er die Bitte an Prof. Paessler richte, die Versuche zur Herstellung eines, den anderen gleichartigen Hautpulvers fortzusetzen.

Herr Dr. Wegner führte aus:

„Im hiesigen chemischen Institute von Dr. Popp & Dr. Becker wurde ebenfalls die grosse Quellbarkeit des Freiburger Hautpulvers unangenehm empfunden. Das Hautpulver liess sich mit der Hand pro 6,5 g Trockensubstanz nur auf etwa 30 g ausdrücken, so dass die 100 ccm Extraktlösung auf 140 bzw. 150 ccm aufgefüllt werden musste. Ausserdem gingen erhebliche Mengen des fein gemahlten Hautpulvers durch das Koliertuch, und der Rückstand liess sich nur schwer vom Tuch vollständig entfernen. Ein derartig schleimiges Hautpulver lässt sich schwieriger auswaschen und das bis auf die Probe mit Silbernitratlösung ausgewaschene Hautpulver hält erhebliche Mengen Salzlösung zurück und gibt daher bei der Ausführung des blinden Versuches mehr Abdampfückstand, auch ist die Schwankung dieses Rückstandes sehr erheblich, so dass es nötig ist, von jeder in Arbeit genommenen Hautpulvermenge einen blinden Versuch zu machen.“

Beim Erscheinen des Artikels von Prof. H. R. Procter „Die Genauigkeit der I. V. L. I. C.-Methode bei der Bestimmung der Nichtgerbstoffe“ konnte ich bestätigen, dass die Methoden hier in gleicher Weise wie sie Procter angibt ausgeführt worden waren bis auf die weitergehende Auswaschung, die eigentlich eine Erweiterung der Internationalen Methode ist.

Einen deutschen Chemiker berührt es eigenartig, wenn Procter es für nötig findet, bei Abweichungen in der Analyse auf unreines destilliertes Wasser, unsaubere Hände und Staub in dem Arbeitsraum hinzuweisen.“

Ein ausführlicherer Bericht über die weiteren Verhandlungen wird in kurzem im Collegium erscheinen.

No. 364.

# Collegium.

26. VI. 1909.

*Détail des travaux présentés à la réunion du 3 Avril 1909 de la section française de l'A. I. C. I. C. (voir Collegium 1909, pg. 145.)*

## Sur le Reverdissage des Cuirots secs.

*The remoistening of dry hides. — Ueber das Wiederaufweichen der trockenen Häute.*

Par M M. L. MEUNIER et HUC.

(Suite et fin.)

On a noté, dans chaque cas, le temps nécessaire pour atteindre ce résultat, puis l'on a dosé ensuite la substance abandonnée par la peau et l'on a rapporté tous les résultats à 100 kilogr. de cuirot sec.

Dans les essais faits avec agitation, on s'est contenté de 4 agitations d'un quart d'heure chacune, aussi les temps nécessaires pour atteindre le reverdissage ont-ils été sensiblement les mêmes dans les deux essais faits à une même température, avec ou sans agitation.

Les résultats obtenus ont été consignés dans le tableau suivant :

Température de l'eau (eau du Rhône)	Durée de reverdissage	Perte de poids subie par 100 kilos de cuirots secs
0° sans agitation	27 heures	26 k. 41
0° avec —	26 —	22 81
15° sans —	20 —	22 81
15° avec —	20 —	26 41
45° sans —	12 —	32 70
45° avec —	12 —	33 46

De l'examen de ces chiffres, on peut déduire, qu'à la température ordinaire, les cuirots perdent environ le quart de leur substance par la seule opération du reverdissage à l'eau: en opérant le reverdissage avec de l'eau tiède à 45°, cette perte peut atteindre le tiers de la substance peau des cuirots.

De pareils résultats se passent de commentaires et condamnent, d'une part, l'emploi de l'échauffe pour le délainage; d'autre part, la dessiccation des cuirots délainés avant leur passage à la mégisserie.

Il est bien évident que la fermentation qui s'est déclarée pendant l'échauffe a porté, non seulement sur les éléments épidermiques, mais encore sur les fibres dermiques elles-mêmes en dedoublant la matière albuminoïde



de ces fibres en acides amidés ou en produits peptoniques donnant avec l'eau, pendant le reverdissage, des solutions vraies ou plutôt des solutions colloïdales.

Ce travail de dédoublement de la matière albuminoïde se poursuit d'ailleurs pendant la sèche du cuir à la chambre chaude.

Étant donné que l'emploi du délainage à l'échauffe, qui donne une laine très belle, est le seul employé par les délaineurs de la région de Mazamet, étant donné, en outre, que la sèche des cuirs est presque nécessaire pour leur expédition aux mégissiers de Graulhet, nous nous sommes efforcés, tout en respectant les coutumes locales, à diminuer autant que possible cette perte de substance actuellement considérable.

**II. Recherche d'une méthode de reverdissage susceptible de diminuer la perte de substance des cuirs secs.** — Nous avons cherché à introduire dans l'eau des bassins de trempes une substance diminuant la perte de poids précédemment signalée.

1° Nous avons d'abord examiné l'emploi de corps de nature alcaline comme le sulfure de sodium et la soude caustique.

2° Nous avons étudié l'emploi des corps de nature acide comme le bisulfite de soude, l'acide sulfureux, l'acide chlorhydrique.

Nous résumerons d'abord, sous forme de tableaux, les résultats obtenus avec ces différents produits: nous discuterons ensuite ces résultats.

Les essais ont été faits à trois températures différentes, en profitant de la saison d'hiver, les uns avec agitation, les autres sans agitation. On a noté les temps nécessaires pour reverdir pratiquement la peau. Les agitations étaient faites lentement pendant un quart d'heure pour chaque période de 2 heures.

**I. — Emploi du sulfure de sodium à la dose de 2 kilogrammes de sulfure cristallisé par mètre cube d'eau.**

Température du bain de reverdissage	Durée de reverdissage	Perte de poids subie par 100 kilos de cuir sec
4° sans agitation	5 heures	22 k. 29
4° avec —	5 —	21 29
16° sans —	4 —	17 49
16° avec —	4 —	20 53
35° sans —	2 —	22 5
35° avec —	2 —	21 67

**II. — Emploi de la soude caustique à la dose de 1 kilogr. par mètre cube d'eau**

Température du bain de reverdissage	Durée de reverdissage	Perte de poids subie par 100 kilos de cuir sec
4° sans agitation	4 1/2 heures	24 k. 02
4° avec —	4 1/2 —	26 28
16° sans —	3 1/2 —	26 23
16° avec —	3 1/2 —	24 31
35° sans —	1 1/2 —	29 04
35° avec —	1 1/2 —	23 57

III. — Emploi du bisulfite de soude à la dose de 4 k. 500 par mètre cube d'eau (10% de O)

Température du bain de reverdissage	Durée de reverdissage	Perte de poids subie par 100 kilos de cuir sec
0° sans agitation	8 heures	5 k. 32
0° avec —	8 —	6 08
16° sans —	7 —	9 12
16° avec —	7 —	3 79
45° sans —	4½ —	12 92
45° avec —	4½ —	13 68

IV. — Emploi de l'acide sulfureux à différentes concentrations.

On a fait usage de la solution d'acide sulfureux du commerce titrant 4,5 Bé et renfermant environ 10% de SO<sup>2</sup>. Les chiffres de la colonne „concentration“ représentent le nombre de litres de la solution ci dessus employés par mètre cube d'eau.

Température du bain	Concentration	Durée de reverdissage	Perte de poids subie par 100 kilos de cuir sec
16° avec agit.	1	1½ heures	6 k. 55
16° sans —	1	1½ —	5 10
16° avec —	3	1½ —	2 18
16° sans —	3	2 —	2 18
16° avec —	5	1½ —	0 80
16° sans —	5	1 —	1 45

V. — Emploi de l'acide chlorhydrique à différentes concentrations.

Les chiffres de la colonne „concentration“ expriment le nombre de litres d'acide chlorhydrique commercial employés par mètre cube d'eau.

Température du bain	Concentration	Durée de reverdissage	Perte de poids subie par 100 kilos de cuir sec
16° avec agit.	0,3‰	1½ heures	3 k. 63
16° sans —	0,3 —	2 —	3 63
16° avec —	0,3 —	1½ —	2 18
16° sans —	0,5 —	2 —	2 18
16° avec —	1 —	1 —	3 01
16° sans —	1 —	1½ —	3 82

De cette série d'essais, nous pouvons tirer les conclusions suivantes:

1° Les corps de nature alcaline comme le sulfure de sodium et la soude caustique diminuent très considérablement la durée du reverdissage, mais ils ne diminuent pas sensiblement le poids de la substance perdue par les cuirs. L'emploi de ces corps ne résout donc pas complètement la question.

2° Les corps de nature acide comme le bisulfite de soude, l'acide sulfureux et l'acide chlorhydrique diminuent beaucoup la durée du reverdissage et abaissent également dans des proportions considérables la perte du poids subie par les cuirots.

En examinant les chiffres ci-dessous, on voit qu'il convient tout d'abord d'éliminer l'emploi du bisulfite de soude et de ne conserver que celui de l'acide sulfureux et de l'acide chlorhydrique.

3° Si on examine maintenant la question au point de vue économique, on constate que pour abaisser la perte de substance aux environs de 2%, il faut compter par mètre cube d'eau de reverdissage:

3 litres de solution commerciale d'acide sulfureux à 10 fr. % kilogr. Soit 0 fr. 30 par M. C. ou

0 litre 500 d'acide chlorhydrique commercial à 7 fr. % kilogr. Soit 0 fr. 035 par M. C.

Il y a donc lieu d'adopter en dernier examen l'emploi de l'acide chlorhydrique à la dose de un demi-litre par mètre cube d'eau dans les bassins de reverdissage. A cette dose, on constate qu'après reverdissage, la quantité d'acide libre qui reste dans le bain correspond à 0 litre 131 d'acide commercial.

Comment expliquer le rôle de l'acide chlorhydrique dans ce phénomène?

Nous croyons que l'on peut admettre que les substances provenant de la désagrégation de la matière albuminoïde des fibres, passent en solution colloïdale dans l'eau lorsque le reverdissage est effectué au moyen de l'eau pure, tandis que cette solution n'est plus possible en présence de l'acide chlorhydrique et ces substances restent alors sous forme de gel à l'intérieur de la peau.

La dissolution colloïdale dans le cas du reverdissage à l'eau pure doit être évidemment favorisée par les produits alcalins ayant pris naissance pendant la fermentation.

Un dernier point restait à examiner pour justifier l'emploi de l'acide chlorhydrique dans les bains de reverdissage, c'était de rechercher si, pendant le chaulage qui fait suite au reverdissage, la substance retenue par l'emploi de l'acide ne se dissoudrait pas à nouveau sous l'action de la chaux.

Pour cela, nous avons préparé deux pelains identiques: dans l'un d'eux nous avons placé du cuirots reverdi à l'eau pure, dans l'autre du cuirots reverdi à l'eau additionnée de 0,5% d'acide chlorhydrique commercial. Nous avons maintenu les peaux pendant 6 jours dans les pelains, en les agitant de temps en temps. Nous avons ensuite dosé la substance peau dissoute dans chacun des pelains par la méthode de Stiasny. Nous avons trouvé que, dans les deux cas, la proportion de substance peau était sensiblement la même.

1 litre de pelain contenait 6 gr. 48 de substance dissoute pour la peau reverdie à l'eau pure.

1 litre de pelain contenait 6 gr. 08 de substance dissoute pour la peau reverdie à l'eau chlorhydrique.

III. Modifications observées sur la marchandise fabriquée par l'emploi de l'acide chlorhydrique au reverdissage. — Les peaux reverdies au moyen de l'eau acidulée par l'acide chlorhydrique ont été tannées au quebracho et au sumac, comparativement avec des peaux reverdies à l'eau

pure. Nous avons constaté que le premier lot fournissait des peaux nettement supérieures comme corps et toucher à celles du deuxième lot.

A la suite de la si intéressante étude de M. M. Meunier & Huc, la parole est donnée à Mr. Thuau, qui rappelle différents essais qu'il avait fait par l'épilage à l'acide sulfureux. Le point intéressant de cet épilage était dans l'augmentation de rendement, due à la diminution de la perte de substance peau pendant le travail du reverdissage et de l'épilage.

## Analyse de l'Orpin.

*The analysis of sulphide of arsenic. — Analyse des Schwefelarsens.*

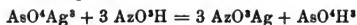
Par M. CAFFIN.

La méthode que je présente aujourd'hui n'est pas absolument nouvelle; c'est une application de la méthode de Pearce pour doser l'arsenic dans ses minerais.

Elle consiste à fondre un poids connu d'orpin avec un mélange oxydant de nitrate de potasse et de carbonate de soude; le soufre passe ainsi à l'état de sulfate, et l'arsenic à l'état d'arséniate alcalin. On reprend la masse fondue par l'eau chaude; on amène la solution à occuper un volume connu et on en prélève une partie aliquote pour doser le soufre et une autre partie aliquote pour doser l'arsenic.

Le soufre est précipité de sa solution par le chlorure de baryum et pesé à l'état de sulfate de baryte, en observant les précautions habituelles.

L'arsenic est précipité à l'état d'arséniate d'argent au moyen d'une solution de nitrate d'argent; l'arséniate d'argent est recueilli sur un filtre, puis redissous par l'acide nitrique.



On a donc une solution contenant du nitrate d'argent en proportion équivalente à celle de l'acide arsénique; on y titre l'argent au moyen d'une solution titrée de sulfocyanure d'ammoniaque:



La fin du titrage est indiquée en ajoutant à la liqueur quelques gouttes d'une solution de sulfate ferrique qui se colore en rouge sang.

Ceci posé, voici comment on opère:

On pèse 1 gr. de matière finement porphyrisée et séchée à 100°; on introduit celle-ci dans un creuset de platine et on l'y mélange intimement au moyen d'un fil de platine avec 12 gr. d'un mélange à parties égales de nitrate de potasse et de carbonate de soude; on tasse un peu et on recouvre avec 2 gr. du mélange salin. Le creuset, qui doit être rempli aux  $\frac{2}{3}$  environ, est muni de son couvercle, puis porté sur un bec Bunsen donnant une flamme d'environ 3 cm. de hauteur. Une vive réaction avec incandescence se produit; quand elle est terminée, on laisse refroidir; par des pressions circulaires sur les parois du creuset, on détache son contenu qu'on fait tomber dans 100 cmc. environ d'eau bouillante placée dans un Erlenmeyer de 500 cmc. On lave bien le creuset à

l'eau bouillante, en réunissant les eaux de lavage avec la masse fondue; on fait bouillir pour désagréger la masse, puis on filtre dans une fiole jaugée à 500 cmc. On lave à l'eau chaude, puis on laisse refroidir et on complète à 500 cmc.

On prélève 150 cmc. de liqueur (0 gr. 30 de matière); on acidule par HCl et on fait bouillir pour chasser  $\text{CO}_2$  et les produits nitreux, puis on ajoute du chlorure de baryum en léger excès; on filtre le sulfate de baryte, sèche, calcine et pèse.

On prélève d'autre part 50 cmc. de liqueur (0 gr. 10 de matière); on amène au volume d'environ 200 cmc. par addition d'eau distillée; on ajoute 10 à 15 cmc. d'acide nitrique pour rendre la liqueur acide; on fait bouillir pour chasser l'acide carbonique et les produits nitreux; puis on fait refroidir.

On rend légèrement ammoniacal (au tournesol), puis on acidule par une goutte d'acide nitrique; on ajoute quelques gouttes de méthylorange; on neutralise exactement par la liqueur normale de soude, dont on ajoute ensuite un excès de 1 cmc. 8 (le volume du liquide étant d'environ 250 cmc.); enfin, on ajoute goutte à goutte une solution neutre de nitrate d'argent jusqu'à cessation du précipité. L'arsenic est ainsi totalement précipité; on laisse déposer à une douce température pendant une demi-heure, à l'abri de la lumière. On filtre, on lave à l'eau froide; puis on place le filtre sur un Erlenmeyer. On le lave quatre fois dans une solution d'acide nitrique au  $\frac{1}{10}$ , exempt de chlore. L'arséniate d'argent se dissout facilement; l'insoluble se compose d'impuretés des produits employés.

On ajoute à la liqueur quelques gouttes de sulfate ferrique et on titre avec la solution de sulfocyanure décinormale. (Cette solution est titrée de façon qu'elle corresponde volume à volume à la liqueur décime d'argent; 1 cmc. de cette liqueur = 0 gr 0025 As.)

Remarques. — On doit éviter pendant la précipitation et la filtration de l'arséniate d'argent, d'exposer le précipité à la lumière du jour, car il se produirait un peu d'argent réduit qui fausserait le titrage.

Voici plusieurs exemples d'analyses :

	I	II	III
Soufre . . . . .	39,02	49,2	39,41
Arsenic (méthode décrite cidessus) . . . . .	60,97	49,9	60,16
As (méthode à l'arséniate ammoniac-magnésien) 61,04	49,8	60,24	

Neutralisation par HCl, puis addition d'un excès d'Az  $\text{H}^3$  et mixture magnésienne. Repos 12 heures.

A la suite de la méthode d'analyse de l'Orpin, que vient de présenter Mr. Caffin, Mr. Meunier recommande dans l'emploi de cette méthode d'éviter de chauffer trop fort, afin d'éviter une réaction explosive, lorsque l'on chauffe le mélange d'orpin de nitrate de potasse et de carbonate de soude.

Mr. Meunier préconise l'emploi de cette méthode d'autant plus que celle basée sur l'emploi de Chlore donne de mauvais résultats.

Mr. Jouve pour éviter toute réaction violente déclare employer des alcalis caustiques fondus avec le nitrate de potasse, et dans le mélange fondu, il verse l'orpin.

Mr. Meunier a employé déjà cette méthode et n'a pas obtenu de bons résultats.

## Méthode Internationale d'Analyse des Tannins. Recherches pratiques sur les Coupelles en Nickel.

*International method of tanning analysis. Practical trials with Nickel basins. — Internationale Methode der Gerbstoffanalyse. Praktische Versuche mit Nickelschalen.*

Par Monsieur SCHELL.

Lors de votre dernière réunion amicale en Janvier dernier une vive discussion s'était engagée au sujet du choix des coupelles d'évaporation et de séchage, tant au point de vue de choix de la matière première qu'à celui de la forme et de la dimension de ces coupelles. On s'était quitté, se promettant que chacun apporterait la contribution à l'étude des différentes espèces de coupelles actuellement dans le commerce. Notre éminent collègue, Monsieur le Prof. Procter a entrepris, comme vous le savez, à lui seul ce travail et nous serons heureux si nos efforts d'ensemble peuvent lui alléger quelque peu sa tâche, soit en suscitant par quelque divergence de résultats des discussions utiles et décisives, soit en lui apportant confirmation de ses propres résultats.

J'ai étudié l'emploi des coupelles en nickel pur de la forme plate courante de 85 m/m de diamètre sur 20 m/m de hauteur. Ces coupelles sont affectées de deux principaux défauts :

Premièrement celui de la solubilité assez sensible de la substance nickel dans les solutions tanniques, solubilité qui est variable suivant l'état plus ou moins salin (electrolytique) des solutions tanniques. D'après mes observations, une capsule en nickel perd à chaque dosage de 0,001 gr., à 0,002 gr., rarement moins d'un milligramme et rarement plus de deux milligrammes. Je suppose bien entendu un nettoyage identique pour tous les cas, c'est à dire simple rinçage à l'eau chaude avec friction éventuelle par un doigt, sans le secours d'aucun corps étranger. La perte ci dessus mentionnée en nickel n'influe en rien à priori sur le résultat global analytique à condition de prendre chaque fois, comme c'est de règle, la tare des coupelles. Mais il nous reste à déterminer si le nickel entré en combinaison oxygénée n'opère pas une influence chimique sur la constitution des matières tannantes ou non tannantes contenues dans le liquide à évaporer, en déterminant une action catalytique quelconque. Des données comparatives à ce sujet me manquent, mais si cette action existait en réalité, les poids résidus devraient différer en conséquence suivant qu'on opère en coupelles en nickel, en porcelaine ou autre substance. La comparaison dont va nous entretenir tout à l'heure Monsieur Thuau nous apportera certainement quelque éclaircissement à ce sujet.

J'arrive au deuxième défaut des capsules en nickel, c'est celui d'être à parois relativement épaisses, se refroidissant un peu lentement et surtout celui d'être d'une substance très poreuse, qui rend la détermination exacte de la tare incertaine en raison des fluctuations hygrométriques qui sont dans un certain rapport avec la durée de la pesée.

Permettez moi de vous signaler en passant, que certains de mes collègues d'Allemagne ont remplacé à leur grande satisfaction les capsules en nickel, par celles de même forme et dimension en argent battu pur. Les principaux avantages sont: solubilité presque nulle, refroidissement rapide, métal non poreux et sans fluctuation à la pesée.

## Etude sur l'emploi des Coupelles dans l'Analyse des Matières tannantes et Simplifications possibles de la Méthode Officielle.

*The use of different basins in the tanning analysis and possible simplifications of the official method. — Studie über die Verwendung verschiedener Schalen bei der Gerbstoffanalyse und etwa mögliche Vereinfachungen der offiziellen Methode.*

Par MM. URBAIN J. THUAU et PIERRE DE KORSAK.

L'analyse des matières tannantes donnant lieu à de nombreuses contestations au point de vue des résultats qui varient suivant l'emploi que l'on fait des méthodes officielles, nous avons cru intéressant de faire des essais comparatifs sur un point bien déterminé qui, à l'avis de tous, est une des causes les plus courantes des différences obtenues. Nous voulons citer les coupelles employées pour l'évaporation des solutions.

Comme tous les praticiens l'ont déjà remarqué, la forme, la composition, la grandeur des coupelles rentrent en jeu et il est indispensable de fixer un modèle type dont devront se rapprocher, dans la mesure du possible, toutes les coupelles employées dans les différents laboratoires, afin d'avoir des résultats concordants.

Pour qu'une étude semblable présente quelque intérêt aux yeux de nos collègues, nous avons pensé que nous devons nous attacher tout spécialement aux deux points suivants:

1° Emploi de coupelles se trouvant actuellement dans le commerce afin de permettre à tous de s'en procurer et d'en adopter une uniformément.

2° Faire les essais comparatifs dans des conditions identiques afin d'éviter les différences provenant des causes extérieures telles que les agents atmosphériques.

Les premiers essais que nous avons entrepris et que nous nous permettons de présenter aujourd'hui à nos collègues de l'A. I. C. I. C. portent sur l'emploi de 7 coupelles différentes de forme, de substance, etc.

Voici les constantes des coupelles employées:

1° Coupelle en nickel, à bords perpendiculaires au fond, fond plat, sans bec, diamètre de 84,5 mm, d'une profondeur de 20 mm et d'une épaisseur de 0,5 mm.

2° Coupelle en porcelaine émaillée intérieurement et extérieurement à fond intérieur biscuité, bords légèrement inclinés, fond plat, avec bec diamètre 91,8 mm, profondeur 18 mm, épaisseur prise sur les bords 2,3 mm.

3° Coupelle en porcelaine émaillée intérieurement et extérieurement, fond intérieur biscuité, bords perpendiculaires au fond, fond plat, avec bec, diamètre 71,0 mm, profondeur 34,5 mm, épaisseur prise sur les bords 2,5 mm.

4° Coupelle en porcelaine émaillée intérieurement et extérieurement, fond biscuité, forme arrondie avec bec, diamètre 98,8 mm, profondeur maximum 26,0 mm, épaisseur des bords 1,6 mm.

5° Coupelle en porcelaine émaillée, forme arrondie avec bec, diamètre 95,8 mm, profondeur maximum 23,6 mm, épaisseur prise sur les bords 2,0 mm.

6° Coupelle en porcelaine émaillée, forme calotte sphérique sans bec, entièrement émaillée, diamètre 73 mm, profondeur 34,5 mm, épaisseur 2 mm.

7° Coupelle en porcelaine émaillée, forme d'une zone à fond plat, sans bec, entièrement émaillée, diamètre supérieur 69 mm, diamètre du fond 34 mm, profondeur 32,6 mm, épaisseur 2,1 mm.

Ces 7 coupelles, remplies d'une même quantité (50 cmc.) de solution tannique (extrait châtaigner 24,5) faite dans les conditions normales de l'analyse, furent placées en même temps, sur une même étuve à eau bouillante et soumises ainsi à l'évaporation dans des conditions rigoureusement identiques.

Nous avons alors déterminé le premier point, c'est-à-dire la durée comparative d'évaporation.

Voici les chiffres que nous avons notés :

1°	Evaporation complète en	42 minutes.
2°	—	1 h. 04
3°	—	1 45
4°	—	1 09
5°	—	1 09
6°	—	2 01
7°	—	2 15

Les premières déductions sont donc que l'évaporation est beaucoup plus rapide dans les coupelles en métal tel que le nickel, et plus rapide dans les coupelles de diamètre supérieur et dans celles à fond plat.

Le fond émaillé ou non ne semble pas jouer un rôle important, puisque les coupelles 4 et 5 qui ne diffèrent guère que par ce point ont mis le même temps. Il existe bien une différence entre 3 et 6 et 7; mais celle-ci semble provenir plutôt du fond plat avec bords perpendiculaires.

Ces premières constatations faites, les coupelles furent toutes placées dans cette même étuve et pesées une première fois au bout de 3 heures exactement (séjour d'un quart d'heure dans le dessiccateur).

Voici alors les résultats de cette première pesée :

(Poids du résidu sec)

No. 1	0,2324
2	0,2286
3	0,2292
4	0,2296
5	0,2292
6	0,2288
7	0,2296

On voit immédiatement la différence entre la coupelle métallique et les autres qui donnent entre elles un écart de 1 milligramme au maximum, tandis que celle en métal en donne un de 3 à 4.

Les coupelles furent alors remises à l'étuve pendant une demi-heure et la deuxième pesée donna les résultats suivants :



No. 1 . . . . .	0,2310
2 . . . . .	0,2280
3 . . . . .	0,2292
4 . . . . .	0,2288
5 . . . . .	0,2292
6 . . . . .	0,2282
7 . . . . .	0,2286

Par cette deuxième pesée, on voit que la plus forte diminution est encore celle de la coupelle métallique accusant une différence de 14 dixièmes de milligrammes.

Une nouvelle pesée effectuée au bout d'une demi-heure montra que toutes étaient arrivées au poids constant au bout de 3 h. 1/2, sauf toutefois les nos 3 et 5 qui avaient obtenu ce résultat dès les 3 heures.

Mais alors, comme on le voit, les résultats subissent des différences assez sensibles et nous croyons qu'il était intéressant de faire le calcul de solubles totaux d'après ces résultats :

No. 1 . . . . .	41,70%
2 . . . . .	41,20%
3 . . . . .	41,40%
4 . . . . .	41,30%
5 . . . . .	41,40%
6 . . . . .	41,20%
7 . . . . .	41,30%

L'analyse qui avait été faite en dehors de ces essais avec la même solution avait déjà donné deux fois le résultat trouvé avec le n° 2 sans qu'il y eut d'écart même d'un dixième de milligramme avec les poids trouvés.

De tout ceci, nous concluons donc que le type n° 2 est de beaucoup celui qui donne les meilleurs résultats. L'on pourrait à première vue penser que le n° 6 est semblable, mais il a le grave inconvénient de demander 2 h. 01 pour l'évaporation alors que 1 h. 04 suffit pour le n° 2.

La seconde série d'essais que nous avons faits ne portait plus que sur trois coupelles dont les constantes sont les suivantes :

No. 1 Coupelle en verre, fond plat, bords perpendiculaires au fond, diamètre 72,6 mm, profondeur 28,5 mm, épaisseur des bords 2 mm.

No. 2 Coupelle en aluminium, fond plat, bords perpendiculaires, diamètre 82 mm, profondeur 26,5 mm, épaisseur des bords 0,5 mm.

No. 3 Coupelle en porcelaine émaillée intérieurement et extérieurement, fond plat biscuité extérieurement, à bec, bords légèrement inclinés, diamètre 90 mm, profondeur 12,6 mm, épaisseur 2,3 mm.

Les essais furent faits comme les précédents, dans des conditions identiques.

Les premiers résultats, ceux de l'évaporation, furent les suivants :

No. 1 évaporation complète 1 h. 55'	
2 — — — — —	43'
3 — — — — —	58'

Les coupelles mises à l'intérieur et pesées une première fois au bout de 3 heures exactement donnèrent les résultats suivants:

No. 1 . . . . .	0,2724
2 . . . . .	0,2772
3 . . . . .	0,2748

Comme on le voit encore, la coupelle en métal donne une différence énorme avec celle en verre et celle en porcelaine.

Au bout d'une nouvelle demi-heure d'étuve, les résultats sont les suivants:

No. 1 . . . . .	0,2724
2 . . . . .	0,2744
3 . . . . .	0,2734

A partir de ce moment les 3 coupelles avaient atteint leur poids constant et donnaient comme pourcentage:

No. 1 . . . . .	41,0%
2 . . . . .	41,4%
3 . . . . .	41,2%

Cette deuxième série d'expérience montre encore la supériorité de la coupelle de porcelaine n° 3 qui réunit le plus grand nombre de qualités.

### *Simplification dans le lavage de la poudre de peau.*

A la suite de communications que nous fit le Dr. Paessler, sur quelques modifications à porter à la méthode officielle d'analyse par agitation, nous avons entrepris quelques essais en parallèle avec lui et nous croyons intéressant de les présenter à nos collègues.

D'après les expériences que nous avons faites, l'intérêt de cette modification ne porterait pas principalement sur les résultats qui restent sensiblement les mêmes, mais surtout sur la simplification que l'on apporte à l'opération pratique. Il s'agit d'ailleurs uniquement d'une phase de l'analyse, le lavage de la poudre de peau après le chromage.

Il est inutile de rappeler ici la façon courante que l'on employait jusqu'à présent, par l'emploi d'un linge propre dans lequel la poudre de peau était lavée, pressée et ramenée à une humidité d'environ 75%.

Il est certain que ce lavage de la poudre de peau est une cause d'erreur, même si l'on s'en tient exactement au réactif de nitrate d'argent et chromate de potasse dans les quantités indiquées officiellement. En outre, pour passer la poudre de peau du linge encore mouillé dans le flacon où doit se faire la détermination des nontanins, il est difficile de ne pas perdre un peu de cette poudre de peau.

La modification que nous avons étudiée en parallèle avec le Dr. Paessler et dont la première idée revient même à Zeuthen, de Brieg (voir Collegium du 12 septembre 1908, page 366), s'attache précisément à ces deux points.

Voici donc la façon exacte dont nous avons opéré :

Le chromage de la peau étant terminé, nous avons transvasé la poudre de peau et le liquide qui l'accompagne dans un filtre cloche, semblable exactement à ceux employés pour la méthode du filtre. Cette cloche, dont l'extrémité la plus rapprochée du bouchon était munie d'un tampon de coton de verre taré était réunie par l'extrémité de son tube deux fois recourbé, à une machine à faire le vide (celle employée pour la filtration des solutions à la bougie). Le point délicat de cette modification se trouve précisément dans ce transvasement de la poudre dans la cloche. C'est là que sert alors le vide qui tasse la poudre de peau au fond de la cloche tout en commençant déjà le lavage grâce à l'eau qui la traverse forcément.

Une fois toute la poudre introduite, l'on munit l'extrémité ouverte de la cloche d'un morceau de gaze et l'on dispose le filtre cloche ainsi constitué dans un récipient contenant de l'eau distillée dont le niveau doit atteindre presque le haut de la cloche. On peut alors soulever le bouchon et introduire par le haut de l'eau distillée afin de chasser tout l'air. Le filtre laisse alors écouler l'eau distillée goutte à goutte en opérant ainsi le lavage. Cette eau est recueillie alors dans une éprouvette.

D'après Zeuthen, 30 centimètres cubes ainsi recueillis, suffisent pour que la poudre de peau soit parfaitement lavée. D'après nos expériences, il faudrait se baser sur un filtrat de 60 à 70 centimètres cubes pour que le réactif officiel donne la coloration rouge brique. En fixant par exemple 70 centimètres cubes, on aurait là une tendance à annuler une cause des différences que l'on trouve dans la pratique.

Ceci terminé, on met alors le filtre-cloche en communication avec la machine à faire le vide qui amène alors la poudre de peau à l'humidité que l'on veut. Le transvasement de la poudre de peau de la cloche dans le flacon où doit se faire l'agitation, devient alors facile. Il suffit de souffler fortement à l'autre extrémité pour chasser le tout, poudre de peau et tampon de coton de verre dont il faudra tenir compte dans la pesée pour amener à 26 gr. 5.

Comme nous l'avons dit plus haut, il n'y eut pas, d'après nos essais, de différence très sensible dans les résultats, mais nous croyons que la façon d'opérer est plus analytique et plus pratique pour l'opérateur.

A la suite des travaux présentés sur la méthode internationale d'analyse des tanins, par Mr. Schell, puis par M. M. Thuau et de Korsak, Mr. Meunier demande que la Commission spéciale chargée d'étudier cette méthode continue ces différentes recherches, pour arriver à une unification complète de la méthode.

Mr. de la Bruère fait remarquer ensuite les grosses erreurs qu'amènent l'eau distillée, qui laisse presque toujours un résidu par évaporation. De plus l'emploi du kaolin fausse certainement les résultats d'analyse, car ce corps contient presque toujours une petite quantité de matières solubles.

Il demande que la commission de recherches étudie ces deux questions.

---

Honorary Editor, Ehren-Redakteur, Rédacteur d'honneur  
Karl Schorlemmer in Worms a. Rh.

No. 365.

# Collegium.

3. VII. 1909.

## Untersuchungen über Eisengallustinten.<sup>1)</sup>

Zehnte Mitteilung:

*Ueber die Anwendung der Bestimmungsweisen für Gerb- und Gallussäure auf Auszüge verschiedener Gerbmateriellen.*

*Investigations of inks made from iron and gallic acid. The use and method of estimation of tannic and gallic acid in solutions of various tanning materials. — Recherches sur les encres ferrogalliques. Sur l'emploi de la manière de détermination des acides tanniques et galliques dans les extraits de différentes matières tannantes.*

Von Privatdozent Professor Dr. F. Willy Hinrichsen,  
und Dr. Erich Kedesdy.

Wie in den früheren Mitteilungen<sup>2)</sup> gezeigt wurde, lässt sich der Gehalt einer Tinte an Gerb- und Gallussäure in der Weise ermitteln, dass man die mit Salzsäure angesäuerte Probe mit Essigester ausschüttelt, den Auszug im luftverdünnten Raume eindampft und den verbleibenden Trockenrückstand wägt. Dass in diesem zur Wägung gelangenden Rückstande tatsächlich Gerb- und Gallussäure vorliegt, kann man mit Hilfe der früher angegebenen Umsetzungen (Titration des in Wasser aufgenommenen Trockenrückstandes mit Kupfersulfat oder Jod- oder kolorimetrische Bestimmung mittels Ammoniummolybdates) leicht nachprüfen. Die Untersuchung selbst hergestellter Tinten auf diesem Wege ergab, wie früher nachgewiesen, gute Uebereinstimmung zwischen den angewandten und gefundenen Mengen.

In den zur Zeit gültigen „Grundsätzen für amtliche Tintenprüfung“ vom 1. August 1888 ist als Bedingung für die Zugehörigkeit einer Tinte zur Klasse I ein Gehalt von „mindestens 30 g Gerb- und Gallussäure, die lediglich Galläpfel entstammt“, im Liter vorgeschrieben. Da die bisher veröffentlichten Untersuchungen stets unter Verwendung reiner, aus dem Handel bezogener Präparate von Gerb- und Gallussäure ausgeführt wurden, war zunächst festzustellen, ob bei unmittelbarer Verwendung von Galläpfelauszügen gleiche Ergebnisse wie mit den reinen Säuren erhalten würden. Da ferner die Möglichkeit vorlag, dass gelegentlich statt der Galläpfel wohl auch Auszüge anderer Gerbmateriellen, wie Dividivi oder Myrobalanen, für die Tintendarstellung in Betracht kommen könnten, erschien es geboten, auch das Verhalten dieser Stoffe bei der Anwendung der für die Tintenanalyse ausgearbeiteten Verfahren kennen zu lernen.

<sup>1)</sup> Abdruck aus den Mitteilungen aus dem Königlichen Materialprüfungsamte zu Gross-Lichterfeld-West, 1909, Heft I. (Von den Verfassern gut. eingesandter Sonderabdruck.)

<sup>2)</sup> Mitteilungen 1907, S. 250, 257, 289; 1908, S. 43, 244, 268, 317

Diese Untersuchung ist von besonderer Wichtigkeit aus folgendem Grunde: Die in den „Grundsätzen für amtliche Tintenprüfung“ enthaltene Vorschrift, dass die Gerb- und Gallussäuren, die bei der Tintenfabrikation benutzt werden, lediglich Galläpfel entstammen müssen, hat nur einen Sinn, wenn man auch wirklich imstande ist, zu entscheiden, ob dies der Fall ist oder nicht. Bisher liegen noch keine Versuche in dieser Richtung vor. Es kann deshalb diese Bedingung bei einer etwaigen Erweiterung und Abänderung der zurzeit gültigen „Grundsätze“ nur dann aufrechterhalten werden, wenn man tatsächlich aus dem Analysenergebnis Rückschlüsse auf die Herkunft der benutzten Gerb- und Gallussäure zu ziehen vermag. Ist letzteres unmöglich, so bleibt nichts übrig, als die betreffende Bedingung fallen zu lassen.

Die Gerbstoffauszüge wurden in folgender Weise hergestellt: In Bechergläser von  $\frac{1}{2}$  bis 1 Liter Inhalt wurde eine etwa 1 cm hohe Schicht von feinem Sand gegeben, auf diese das auszuziehende Material (etwa 150 g) gebracht und Wasser hinzugegeben. Als Filter diente ein mit Kolierleinen überspannter Trichter mit langem Ansatzrohr, der umgekehrt in die Sandschicht gesteckt wurde. Das zweimal rechtwinklig umgebogene Trichterrohr war durch ein kurzes Stück Gummischlauch mit einem längeren Glasrohr verbunden und diente als Heber. Zur Regelung der Abflussgeschwindigkeit war der Gummischlauch durch einen Quetschhahn mehr oder weniger zusammenzudrücken.

#### I. Untersuchung von Galläpfelauszug.

Die ersten Versuche erstreckten sich auf Galläpfelauszüge. Hierbei handelte es sich zunächst darum, festzustellen, ob die dem wässrigen Auszug durch Ausschütteln mit Essigester entziehbaren Anteile tatsächlich aus Gerb- und Gallussäure bestehen, d. h. bei der nachherigen Bestimmung z. B. auf jodometrischem Wege gleiche Zahlen liefern wie reine Gerb- und Gallussäure. Zu diesem Zwecke wurde in der oben beschriebenen Weise ein konzentrierter wässriger Auszug aus käuflichen chinesischen Galläpfeln bereitet. Je 25 ccm der erhaltenen Auszüge wurden nach dem bei der Tintenanalyse üblichen Verfahren mit konzentrierter Salzsäure angesäuert und im Rotheschen Schüttelapparate mit insgesamt 200 ccm Essigsäureäthylester ausgeschüttelt, die Essigesterlösungen im luftverdünnten Raume eingedampft und der Rückstand eine Stunde bei 105–110° getrocknet. Auf diese Weise wurden in zwei Versuchen I. 0,7027 g und II. 0,7479 g gefunden. Die Rückstände lösten sich klar in Wasser mit bräunlicher Farbe, beide Lösungen I und II wurden sodann auf je 100 ccm aufgefüllt.

Bemerkenswert ist, dass die nach dem Ausschütteln mit Essigester verbleibenden, also von Gerb- und Gallussäure nach Möglichkeit befreiten wässrigen Lösungen nach dem Neutralisieren mit Natriumkarbonat durch Eisenchlorid noch tiefdunkel gefärbt wurden, während reine Gerb- und Gallussäurepräparate dieses Verhalten nicht zeigen. Hieraus scheint hervorzugehen, dass in dem Galläpfelauszuge ausser Gerb- und Gallussäure noch andere Verbindungen enthalten sind, welche sich mit Eisensalzen unter Dunkelfärbung umsetzen.

Die wässrigen Lösungen der Essigesterückstände wurden nunmehr der Titration mit Jod in der für Tintanalysen zweckmässigen Arbeitsweise<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> Hinrichsen und Kedesdy, Mittell. 1907, 280.

unterworfen. Zu diesem Zwecke wurden abgemessene Mengen der Lösungen mit 30 ccm einer Jodlösung, die 40 g J. im Liter enthielt, auf Zusatz von 2 g Natriumbikarbonat in kleinen verschlossenen Flaschen 24 Stunden bei Zimmerwärme stehen gelassen und hierauf mit Thiosulfatlösung zurücktitriert. 19,0 ccm von letzterer entsprechen 20 ccm der Jodlösung. Der Titer der Thiosulfatlösung betrug demnach 1,05. Zum Vergleich wurden Versuche mit einer Lösung von reiner Gerbsäure, welche im Liter 9,38 g enthielt, angestellt.

Folgende Zahlen wurden erhalten (s. Tab. 1):

TABELLE I.  
Titration von Galläpfelauszügen mit Jod.

No. des Versuchs	Stoff	Angewandt		Zur Titration verbraucht		Verbraucht Jodlösung ccm
		ccm	g	Thiosulfat ccm	entspr. überschüssiger Jodlösung ccm	
1	Gerbsäure	10	0,0938	13,80	14,5	15,5
2	desgl.	15	0,1407	7,2	7,6	22,4
3	desgl.	15	0,1407	7,4	7,8	22,2
4	Galläpfelauszug I	10	0,0703	17,05	17,9	12,1
5	desgl.	20	0,1406	6,7	7,0	23,0
6	Galläpfelauszug II	10	0,0748	16,6	17,4	12,6
7	desgl.	20	0,1496	6,2	6,5	23,5

Um aus den für den Jodverbrauch der Galläpfelauszüge gefundenen Zahlen Rückschlüsse auf ihren Gehalt an Gerbsäure zu ziehen, kann man in folgender Weise verfahren: Wie aus den früher mitgeteilten Versuchen über die jodometrische Bestimmung der Gerb- und Gallussäure<sup>1)</sup> hervorgeht, ist unter den

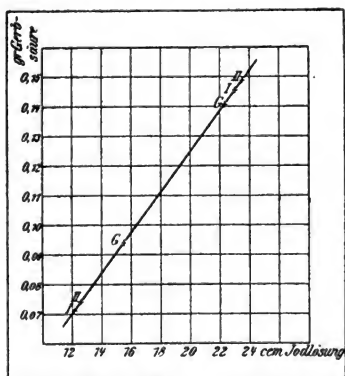


Abb. 1.

<sup>1)</sup> Hinrichsen und Kedesdy, Mitteil. 1907, S. 255.

innegehaltenen Versuchsbedingungen Jodverbrauch und Gehalt der Lösung bis zu Gerbsäuremengen von etwa 0,4 g proportional, d. h. die Schaulinie, welche die Abhängigkeit beider Grössen voneinander darstellt, ist eine gerade. Tragen wir daher die erhaltenen Zahlen für den Jodverbrauch und den Gerbsäuregehalt auf Grund der mit reiner Gerbsäure (G) angestellten Versuche 1—3 im Schaubilde auf (Abb. 1) und legen wir durch die so gefundenen Punkte eine Gerade, so können wir durch Extrapolieren diejenigen Gerbsäuremengen ermitteln, welche dem Jodverbrauch der Galläpfelauszüge (I und II) entsprechen.

In der folgenden Tabelle 2 sind die unmittelbar bestimmten Gewichtsmengen der in Essigester löslichen Anteile der wässerigen Galläpfelauszüge mit den aus den Jodzahlen vermittle der schaubildlichen Extrapolierung (s. Abb. 1) ermittelten Werten (berechnet als reine Gerbsäure) zusammengestellt.

TABELLE II.

Vergleich der gewichtsanalytischen und der jodometrischen Bestimmung von Galläpfelauszügen.

Bezeichnung des Materials	Gehalt an Gerbsäure	
	gewichtsanalytisch g	jodometrisch g
Galläpfelauszug I	0,0703	0,0704
desgl.	0,1406	0,1456
Galläpfelauszug II	0,0748	0,0741
desgl.	0,1496	0,1491

Wie aus diesen Zahlen folgt, ist die Uebereinstimmung der auf beiden Wegen ermittelten Gehalte der Lösungen an Gerbsäure gut. Man muss daher schliessen, dass der in Essigester lösliche Anteil von Galläpfelauszügen tatsächlich im wesentlichen aus Gerb- und Gallussäure besteht.

In entsprechender Weise wurde nunmehr die Prüfung der Auszüge anderer Gerbmaterien vorgenommen. Die erforderlichen Gerbstoffe wurden in freundlicher Weise von der „Deutschen Versuchsanstalt für die Lederindustrie“ zu Freiberg in Sachsen zur Verfügung gestellt. Für die Tintenfabrikation kommen ausser Galläpfeln in erster Linie Myrobalanen und Dividivi in Betracht, welche beide mit Eisensalzen ebenfalls schwarze Verbindungen liefern. Infolgedessen wurden die nächsten Versuche mit diesen beiden Materialien angestellt.

## II. Untersuchungen von Myrobalanenauszügen.

Zu diesem Zwecke wurden zuerst 180 g Myrobalanen mit 1,1 bis 1,2 Liter Wasser in der vorher für Galläpfel beschriebenen Weise ausgelaugt. Es wurde eine braune Lösung erhalten, von der 25 ccm beim unmittelbaren Trocknen bei 110° in 2 Bestimmungen 2,8355 und 2,8218 g Rückstand hinterliessen. Nach dem früher besprochenen Verfahren wurden sodann je 25 ccm der Lösung mit Essigsäureäthylester ausgeschüttelt. Es ergaben sich nach dem Abdampfen des Essigäthers im luftverdünnten Raum und nach dem Trocknen des Rückstandes bei 110° in 2 Versuchen 2,0928 und 2,0316 g, also 72—74 % in Essigester lösliche Bestandteile.

Der wässrige Myrobalanenauszug erwies sich im Gegensatz zu der aus Galläpfel erhaltenen Lösung als sehr wenig haltbar. Die Abscheidungen von Bodensatz und Krusten dauerten auch nach wochenlangem Stehen noch fort, so dass je nach dem Alter der Probe bei weiteren Ausschüttelungen stets andere Werte für die Menge des in Essigester löslichen Anteiles gefunden wurden. Aber auch an ein und demselben Tage konnten keine übereinstimmenden Zahlen erhalten werden, da anscheinend auch die mit Essigester aus der salzsauren Lösung ausgeschüttelten Säuren sehr leicht veränderlich sind und unter Oxydation und Kondensation sich schnell teilweise zersetzen. Dies geht aus der folgenden Tabelle 3 hervor, in welcher die zu verschiedenen Zeiten gefundenen Werte für die Menge der in Essigester löslichen Anteile des wässrigen Myrobalanenauszuges nach dem in der Tintenganalyse üblichen Ausschüttelungsverfahren zusammengestellt sind.

TABELLE III.

Essigesterausschüttelungen von je 25 cem wässrigem Myrobalanenauszug zu verschiedenen Zeiten.

No. des Versuchs	1	2	3	4	5	6	7	8
g Rückstand	1,5311	1,4109	1,3216	1,5846	1,5200	1,3704	1,4641	1,5738

Die Zahlen weichen also zum Teil recht erheblich voneinander ab.

Um den Gehalt des bei 105—110° getrockneten Rückstandes an Gerb- und Gallussäure zu ermitteln, wurden die Proben zunächst mit Wasser behandelt. Schon hierbei zeigte sich ein merklicher Unterschied gegenüber den Ausschüttelungen der Galläpfelauszüge. Während nämlich letztere, wie bereits erwähnt, sich vollkommen klar nach dem Trocknen in Wasser auflösten, waren die beim Versetzen der Rückstände aus dem Myrobalanenauszug erhaltenen Flüssigkeiten stets trübe und schieden bei längerem Stehen Bodensatz ab.

(Schluss folgt.)

Extracts from      Auszüge aus anderen      Extraits  
other Journals:      Zeitschriften:      d'autres journaux:

*Ueber Catechu und Gambier.*

Von W. Eitner.

(„Der Gerber“ No. 830 und 831, Jahrg. XXXV, 1. und 15. April 1909.)

Catechu und Gambier gelangten erst in neuerer Zeit zu einer ausgedehnten Benutzung in der Gerberei. Obwohl von ganz verschiedenen Pflanzen herrührend und zudem aus ganz verschiedenen Teilen davon gewonnen, sind dennoch die Hauptbestandteile beider Extrakte dieselben oder wenigstens sehr ähnlich und unterscheiden sich dazu prinzipiell von allen anderen Gerbstoff-extrakten.

Der für die Gerberei wichtigste Stoff ist in Catechu und Gambier die Catechugerbssäure, wobei zwischen der aus Catechu und jener aus Gambier herstammenden, theoretisch ein Unterschied noch nicht nachgewiesen wurde.



Die Gerbereipraxis hingegen ist geneigt, zufolge von einander abweichender Gerbwirkungen oder Gerbeeffekte der beiden Catechugersäuren einen Unterschied zu machen, der sich zunächst darin äussert, dass sie den Gambier dem Catechu, oder was dasselbe ist, der Terrajaponica vorzieht. Als gemeinsame, für unsere Zwecke wichtige Eigenschaft der beiden Catechugersäuren ist jene hervorzuheben, dass sie sich leicht in Wasser von 25° C. lösen, die Haut sehr leicht durchbeissen und auch rasch durchgerben.

Der zweite Bestandteil, welcher in grösserer Menge in Catechu und Gambier enthalten erscheint, ist das Catechin oder die Catechusäure, welches keine gerbenden Eigenschaften besitzt. Das Catechin ist entweder amorph, oder es erscheint in weissen glänzenden Nadeln krystallisiert. In kaltem Wasser ist es unlöslich, jedoch löslich bei 55°. In Bezug des Aggregatzustandes des Catechins ist ein Unterschied zwischen Catechu und Gambier vorhanden und zwar erscheint das Catechin im Gambier zum grossen Teil in krystallinischer Form, während es im Catechu zum grössten Teil amorph ist. Durch langes und anhaltendes Kochen soll das Catechin sich, wie Hlasiwetz und Etti angeben in Catechugersäure verwandeln, nachdem zuvor das krystallisierte Catechin in die amorphe Modifikation überging. Wenn die Angabe richtig ist, so würde die Bereitungsweise dieser beiden Extrakte einen Einfluss auf das Mengenverhältnis zwischen der wirksamen Catechugersäure und dem nicht-gerbenden Catechin in ihnen, haben können, was für deren Qualität ausschlaggebend wäre.

Bis in die neueste Zeit war die Herstellung des Catechus und Gambiers eine sehr primitive. Es wird oft von Verfälschungen, welche bei Catechu und Gambier vorgenommen werden sollen, gesprochen. Verfasser hat absichtliche Verfälschungen nur selten wahrzunehmen Gelegenheit gehabt. Beim Catechu dürfte meistens die natürliche Verunreinigung, von der primitiven Bereitung herrührend, vielleicht auch die schwerer lösliche amorphe Modifikation des Catechins als Verfälschung angesehen worden sein; nur im Gambier ist als Fremdkörper öfter Stärke enthalten, welche aber nicht direkt als Fälschung dient, sondern deshalb zugesetzt wird, um eine weichere Gambiermasse, die selbstverständlich mehr Wasser enthält, rascher zum Erstarren zu bringen, und sie überhaupt fester zu machen, wie dies ja auch sonst manchmal bei festen Extrakten vorkommt, die aus gleicher Ursache zu weich waren und denen, um sie fester zu machen, einige Prozente von festem Stärkezucker beigelegt wurden.

Der in neuerer Zeit sehr stark gestiegene Begehr nach Gambier von Seite der Lederfabrikation mag die Anregung gegeben haben, dass sich zwei Gesellschaften für die fabrikmässige Herstellung von Gambierextrakt in dem wichtigsten Verbreitungsgebiete des Gambierstrauches, nämlich auf Sumatra, etablierten, deren eine, welche in der Provinz Indragiri ihre Fabrik hat, ihre Erzeugnisse bereits als „Indragiri-Gambier“ auf den Markt gebracht hat.

Beim Vergleich einiger, im Laboratorium des Verfassers ausgeführten, Analysen von „Indragiri-Gambier“ mit solchen von Würfelgambier, Blockgambier und Japonica-Catechu, die auf den Durchschnittswassergehalt des Indragiri-Gambiers umgerechnet wurden, ergibt sich, dass der fabrikmässig hergestellte Indragiri-Gambier beim gleichen Wassergehalt um ca. 4% mehr gerbende

Substanzen enthält als die anderen Sorten Gambier, deren durchschnittlicher Gehalt bei 36% Wasser nur 36% gerbende Substanz ausmacht. Nun enthalten diese anderen Sorten in der Regel zwar weniger Wasser als der Indragiri, insbesondere der Würfelgambier, welchem man im Mittel um 22% zuschreiben muss, dagegen ist viel mehr Unlösliches in demselben enthalten, welcher Faktor den höheren Wassergehalt kompensiert. Da der Preis des Indragiri-Gambiers nicht höher ist als der jener anderen zu den besseren Gambiersorten zu rechnenden ist er jedenfalls ein Produkt, welches von Seite der Praxis Beachtung verdient.

In der Verwendung verhält sich der Indragiri-Gambier ganz gleich wie die anderen Sorten, nur dass er beim Auflösen weniger schmutzige Teile absetzt, die manchmal die Reinheit der Farbe beeinträchtigen können.

Obwohl Catechu und Gambier in besseren Sorten gleiche Mengen derselben Art Gerbstoff enthalten, wird für manche Zwecke der Gerberei Gambier vorgezogen, und zwar nicht nur deshalb, weil letzterer etwas hellere Farbe gibt, sondern hauptsächlich darum, weil er das Leder voller und griffiger macht. Für letztere Wirkung dürfte das Catechin massgebend sein. Wenn in warmen Gambierbrühen, wie es in der Regel geschieht, gegerbt wird, dringt Catechinelösung in das Leder, in welchem später das Catechin auskrystallisiert und die Krystallnadeln sich aufstellen und das Ledergewebe ausfüllen. Wenn dies in mässiger Weise geschieht, so gewinnt der Griff des Leders viel. Bei Ueberfüllung hingegen entstehen im Leder Krystallanhäufungen, welche dann über der Lederoberfläche heraustreten und dieselbe verunstalten. Diese Krystallwirkung am Leder kann man sehr gut mit Bittersalzkristallen hervorbringen und damit beweisen, dass das Catechin in diesem Sinne wirkt. Catechu, welches nur sehr wenig krystallisiertes Catechin enthält, äussert diese angegebene Wirkung nicht.

R. L.

## Notes and Queries. — Sprechsaal. — Tribune libre.

I. A. L. T. C.

I. V. L. I. C.

A. I. C. I. C.

Leather Industries Department, the University, Leeds. 15th June, 1909.

The Editor of Collegium, Worms am Rhein.

Dear Sir, In completion of the work of the German Commission I enclose the results of the two samples of quebracho extract which were sent me by Professor Dr. Paessler, but of which my analysis, was I presume, too late for inclusion in the report. It will be observed that the averages agree well with those obtained by the German Commission. In addition to the analyses by the Official Shake Method, two are given with an old and new sample of Dr. Paessler's lightly chromed powder by the filter method. Unfortunately I had not sufficient of the old powder to employ it for the shake method. It is very desirable that more comparative work should be done with different samples of this powder, as up to the present time we have not in England been able to obtain the uniformity which would be necessary before it could be adopted as official. Until this can be done it is equally

impossible to adopt Zeuthen's method, which involves its use, and which though less scientific in theory than a proper and complete washing of the powder, seems simpler of execution for the inexperienced chemist.

I am, yours faithfully,

*Henry R. Procter.*

Non-tannins. Official Method. American Powder.

Extract	H. Brumwell		S. Hirst		W. James		Mean	Highest	Lowest	Mean Error
Quebracho										
Solid, Cold-soluble	13.53	13.00	13.33	13.40	13.00	13.27	13.35	13.53	13.00	+0.20
Quebracho										
Solid Ordinary . .	5.33	5.07	5.40	5.40	5.27	5.13	5.27	5.40	5.07	+0.14

Non-tannins. Dr. Paessler's „Lightly Chromed“ Powder.

Extract	Shake Method			Filter Method		Filter Method	
	New powder washed			Old Powder		New Powder	
Quebracho	1	2	Mean	1	2	1	2
Cold-soluble .	14.66	14.53	14.60	11.00	11.00	12.03	12.20
Quebracho							
Solid ordinary	6.80	6.60	6.70	3.07	2.73	4.53	4.40
Blank Expt. .	.0028 g	.0030 g					

*Tanner's Year Book 1909.*

Das „Tanner's Year Book“ ist zu gewohnter Zeit in England wieder erschienen. Früher nur das Organ der „Manchester, Liverpool and District Tanner's Federation“, ist es jetzt das Organ der vereinigten englischen Gerber-Vereine (United Tanner's Federations) geworden. Es wurde diesmal von den Herren Charles E. und J. Gordon Parker gemeinsam herausgegeben und enthält viele Artikel, die für den Gerber praktisches und wissenschaftliches Interesse besitzen. Auch die statistischen Angaben dürften vielen willkommen sein und dazu beitragen, dass das „Year Book“ auch ausserhalb Englands sich viele Freunde erwerben wird.

Es kann in Deutschland von der

Expedition des Ledermarkt  
am Eschenheimer Tor 3, Frankfurt a. Main  
bezogen werden.

Honorary Editor, Ehren-Redakteur, Rédacteur d'honneur  
Karl Schorlemmer in Worms a. Rh.

No. 366.

# Collegium.

10. VII. 1909.

I. A. L. T. C. — I. V. L. I. C. — A. I. C. I. C.

## Seymour-Jones Prize.

Mr. Alfred Seymour-Jones, the donor of the above prize, has requested the Executive Committee of the I. A. L. T. C. to nominate three members to act as judges for the award of the same. The Executive Committee have nominated Cav. *Dr. Roberto Lepetit*, Professor *Dr. Edmund Sttasny*, and Mr. *J. T. Wood*, who have accepted the nomination. The prize will be awarded for the best research published in the „Collegium“ or the „Journal of the American Leather Chemists' Association“ **before June 30<sup>th</sup>, 1910**, by a member of either of the two Associations. The award will be notified at the Paris Conference.

*Dr. J. Gordon Parker,*  
Hon. General Secretary.

## Der Seymour-Jones Preis.

Herr Alfred Seymour-Jones, der Stifter des obigen Preises, hat das Exekutiv-Komitee des I. V. L. I. C. ersucht, 3 Herren zu ernennen, die das Amt als Preisrichter für diesen Preis ausüben sollten. Das Exekutiv-Komitee hat die Herren Cav. *Dr. Roberto Lepetit*, Professor *Dr. Edmund Sttasny* und *Jos. T. Wood* dazu ernannt, und diese Herren haben das Amt angenommen. Der Preis wird der besten im „Collegium“ oder in dem „Journal of the American Leather Chemists' Association“ **vor dem 30. Juni 1910** veröffentlichten Arbeit zuerkannt werden. Der Verfasser der Arbeit muss Mitglied eines der beiden Vereine sein, entweder des „Internationalen Vereines der Lederindustrie Chemiker“ oder der „American Leather Chemists' Association“. Die Zuerkennung des Preises wird auf der Konferenz in Paris bekannt gegeben werden.

*Dr. J. Gordon Parker,*  
Ehren-Generalsekretär.

## Le prix Seymour-Jones.

Mr. Alfred Seymour-Jones, le fondateur du prix en question, a prié le comité exécutif de l'A. I. C. I. C. de nommer 3 messieurs chargés de fonctionner comme jurés pour ce prix. Le comité exécutif a nommé les messieurs Cav. *Dr. Roberto Lepetit*, le professeur *Dr. Edmund Sttasny* et *Jos. T. Wood*; ces messieurs ont accepté cette charge. Le prix sera dédié au meilleur travail publié, **avant le 30 Juin 1910**, dans le „Collegium“

ou dans le „Journal of the American Leather Chemists' Association“. Il faut que l'auteur du travail soit membre de l'une des deux associations, ou bien de „l'Association Internationale des Chimistes de l'Industrie du Cuir“ ou bien de „l'American Leather Chemist's Association“. La dédication du prix sera publiée au congrès de Paris.

**Dr. J. Gordon Parker,**  
secrétaire général d'honneur.

## Untersuchungen über Eisengallustinten.

Zehnte Mitteilung:

*Ueber die Anwendung der Bestimmungsweisen für Gerb- und Gallussäure auf Auszüge verschiedener Gerbmateriellen.*

*Investigations of inks made from iron and gallic acid. The use and method of estimation of tannic and gallic acid in solutions of various tanning materials. — Recherches sur les encres ferrogalliques. Sur l'emploi de la manière de détermination des acides tanniques et galliques dans les extraits de différentes matières tannantes.*

Von Privatdozent Professor Dr. F. Willy Hinrichsen,  
und Dr. Erich Kedesdy.

(Schluss.)

Aus den im Messkolben auf 100 ccm aufgefüllten Lösungen wurden von der obenstehenden klaren Flüssigkeit je 10 ccm zur Ermittlung des Gehaltes an Gerb- und Gallussäure abpipettiert. Um zunächst festzustellen, wieviel von der ursprünglichen Menge als unlöslich abgeschieden war, wurden die Proben der wässerigen Lösungen unmittelbar eingedampft und bei 110° getrocknet. In den in der folgenden Tabelle 4 enthaltenen Zahlen sind die auf die Gesamtmenge der Flüssigkeit berechneten Gewichte für den Gehalt an löslichen Stoffen wiedergegeben. Durch Abziehen dieser Werte von den in Tabelle 3 angeführten ursprünglichen Rückständen wurden die beim Trocknen unlöslich gewordenen Anteile berechnet. Folgende Zahlen wurden gefunden:

TABELLE IV.

Verminderung der Wasserlöslichkeit der Rückstände aus Myrobalanen-  
auszug beim Trocknen.

No. des Versuchs	Ursprünglicher Gehalt der Lösung g	Gehalt der Lösung nach dem Trocknen und Wiederaufnehmen mit Wasser g	Unlöslicher Rückstand g
1	1,5311	1,239	0,292
2	1,4109	1,256	0,155
3	1,3216	1,181	0,141
4	1,5846	1,359	0,226
5	1,5200	1,313	0,207
6	1,3704	1,166	0,204
7	1,4641	1,152	0,312
8	1,5738	1,321	0,252

Nachdem so die Gehalte der Lösungen ermittelt waren, wurden je 10 ccm der klaren Flüssigkeiten in der üblichen Weise mit Jod titriert. Zur Verwendung gelangten je 25 ccm der früher erwähnten Jodlösung und 2 g Natriumbikarbonat. Der Titer des zur Rücktitration benutzten Natriumthiosulfats wurde zu 1,06 gefunden.

Die Ergebnisse dieser jodometrischen Bestimmungen sind in der folgenden Tabelle 5 zusammengestellt.

Bei Vergleichsversuchen mit reiner Gerbsäurelösung wurde der Jodverbrauch von 0,1 g Tannin bei gleicher Arbeitsweise im Mittel zu 16,24 ccm der Jodlösung beobachtet. Mit Hilfe dieser Zahl sind die in der letzten Vertikalreihe mitgeteilten Werte berechnet worden. Sie geben die Gewichtsmenge reiner Gerbsäure an, welche den gleichen Jodverbrauch zeigen würden wie 0,1 g des Rückstandes aus dem Myrobalanenauszuge. Sie liefern also ein Mass für den Wirkungswert von 0,1 g aus dem Myrobalanenauszuge im Vergleich zu reinem Tannin. Durch Verschieben des Kommas um drei Stellen erhält man den Prozentgehalt des Auszuges an wirksamen Bestandteilen bei der jodometrischen Bestimmungsweise.

TABELLE V.  
Jodtitration der Myrobalanenauszüge.

a	b	c	d	e	f	g
No. des Versuchs	Angewandte Menge Myrobalanenauszug	Angewandte Menge Jod	Thiosulfatverbrauch	Demnach zur Rücktitration verbrauchtes Jod	Jodverbrauch (c—e)	Gerbsäure, entsprechend 0,1 g Myrobalanenauszug
	g	ccm	ccm	ccm	ccm	g
1	0,1239	25	11,55	12,25	12,75	0,0634
2	0,1256	25	10,45	11,00	14,00	0,0686
3	0,1181	25	11,53	12,25	12,75	0,0665
4	0,1359	25	12,35	13,10	11,90	0,0539
5	0,1313	25	12,23	12,95	12,05	0,0565
6	0,1166	25	12,35	13,10	11,90	0,0628
7	0,1152	25	12,20	12,95	12,05	0,0644
8	0,1321	25	11,95	12,65	12,35	0,0576

Aus den Zahlen der Tabelle 5 folgt, dass die wässrige Lösung des Essigester auszuges von Myrobalanen bei der jodometrischen Bestimmung Zahlen liefert, welche nur etwa  $\frac{3}{5}$  der für reine Gerbsäure zu erwartenden Werte betragen.

Um festzustellen, ob der nach dem Trocknen in Wasser nicht mehr lösliche Anteil des Rückstandes vom Essigester auszuge aus Gerbsäure besteht oder nicht, wurden ferner Versuche in folgender Art angestellt: Der gesamte Trockenrückstand der Essigesterlösung wurde mit Wasser versetzt und die so erhaltene wässrige Flüssigkeit ohne Rücksicht auf die ungelöst bleibenden Teile mit Jodlösung wie vorher behandelt. Hierbei ergeben sich folgende Zahlen (Jodtiter des Thiosulfats = 1,07).

TABELLE VI.  
Jodometrische Prüfung der Myrobalanenauszüge.

a	b	c	d	e	f	g
No. des Versuchs	Angewandte Menge Myrobalanenauszug	Angewandte Menge Jodlösung	Thiosulfatverbrauch	Demnach zur Rücktitration verbrauchtes Jod	Jodverbrauch (c—e)	Gerbsäure, entsprechend 0,1 g Myrobalanenauszug
	g	ccm	ccm	ccm	ccm	g
1	0,1313	25	11,2	12,0	13,0	0,0600
2	0,1002	25	12,4	13,3	11,7	0,0708
3	0,1005	25	11,7	12,5	12,5	0,0754
4	0,1313	25	10,0	10,7	14,3	0,0660
5	0,1002	25	11,1	11,9	13,1	0,0792

Zu Versuch 1 und 2 wurde der Essigesterrückstand aus Myrobalanenauszug nach vorhergehendem Trocknen bei 105—110° benutzt, bei den übrigen Versuchen gelangte der Rückstand unmittelbar nach dem Eindampfen zur Verwendung. Die in Spalte g angegebenen Zahlen sind unter der Annahme berechnet, dass 0,1 g reiner Gerbsäure einen Jodverbrauch von 16,5 ccm der Jodlösung liefert.

Auch aus den Zahlen der Tabelle 6 folgt, dass die Ergebnisse der jodometrischen Bestimmung der Myrobalanenauszüge im allgemeinen merklich niedriger liegen als bei Galläpfelauszügen oder reinen Gerb- und Gallussäurelösungen. Die Abweichungen zwischen den einzelnen Werten sind noch grösser als bei den früheren Versuchen der Tabelle 5.

Es war nunmehr festzustellen, wie sich Myrobalanenauszug gegen Kupfersulfatlösung verhielte. Nach den früheren Untersuchungen<sup>1)</sup> bildete ja die Titration der wässrigen Lösung des Essigesterrückstandes der Gerbsäure mit Kupfersulfat neben der jodometrischen Bestimmungsweise ebenfalls ein geeignetes Mittel zur Nachprüfung. Die Versuche wurden in der früher beschriebenen Weise ausgeführt, indem abgemessene Mengen der Auflösung des Essigesterrückstandes aus Myrobalanenauszug mit einem gemessenen Ueberschuss Kupfersulfatlösung bei Gegenwart von Kalziumkarbonat versetzt wurden. Sodann wurde mit Gerbsäure zurücktitriert und der Endpunkt der Umsetzung durch Tüpfelreaktion mit Ferrorcyankalium ermittelt. Die Gerbsäurelösung enthielt 20,31 g im Liter. 10 ccm der Kupfersulfatlösung entsprechen 7,18 ccm Gerbsäurelösung = 0,1659 g wasserfreie Gerbsäure. Die erhaltenen Zahlen sind in der folgenden Tabelle 7 zusammengestellt.

Aus diesen Werten ergibt sich, dass Myrobalanenauszug bei der Titration mit Kupfersulfat sich annähernd ebenso verhält wie reine Gerbsäure. Auffallend erscheint, dass der Kupfersulfatverbrauch bei der nicht getrockneten Probe kleiner ist als nach vorhergehendem Trocknen. Um festzustellen, ob dieser

<sup>1)</sup> Hinrichsen und Kedesdy, Mitteil. 1907, S. 43.

TABELLE VII.

## Titration von Myrobalanenauszug mit Kupfersulfat.

No. des Versuchs	Ange- wandte Myro- balanen	Behandlung	Angewandte CuSO <sub>4</sub> -Lösung	Zur Rück- titration ver- brauchte Gerb- säurelösung	Verbrauch an CuSO <sub>4</sub> - Lösung	Ge- fundene Gerb- säure	Gerbssäure, entsprechend 0,1 g Myro- balanenauszug
	g		ccm	ccm	ccm	g	g
1	0,1314	Rückstand bei 110° getrocknet	10	1,3	8,19	0,1359	0,103
2	0,1068	desgl.	10	2,2	6,94	0,1152	0,108
3	0,1010	nicht getrocknet	10	3,1	5,69	0,0942	0,0933
4	0,1314	desgl.	10	1,95	7,28	0,1206	0,0918

Unterschied vielleicht durch zufällige Analysenfehler bedingt sei, wurden noch weitere Titrationen ausgeführt. Zur Verwendung gelangte hierbei eine Gerbsäurelösung, von der 1 ccm einem Gehalte von 0,01068 g wasserfreien Tannins entsprach. 10 ccm der Kupfersulfatlösung entsprachen im Mittel 10,45 ccm der Gerbsäurelösung = 0,1116 g Tannin.

TABELLE VIII.

## Verhalten von Myrobalanenauszug gegen Kupfersulfat.

No. des Versuchs	Ange- wandte Myro- balanen	Behandlung	Angewandte CuSO <sub>4</sub> -Lösung	Zur Rück- titration ver- brauchte Gerb- säure	Verbrauch an CuSO <sub>4</sub> - Lösung	Ge- fundene Gerb- säure	Gerbssäure, entsprechend 0,1 g Myro- balanen- rückstand
	g		ccm	ccm	ccm	g	g
1	0,1239	bei 110° ge- trocknet	10	1,0	9,05	0,1010	0,0815
2	0,1239	desgl.	10	0,6	9,43	0,1052	0,0849
3	0,1256	"	10	0,0	10,00	0,1116	0,0889
4	0,1256	"	10	0,7	9,33	0,1041	0,0829
5	0,1181	"	10	0,3	9,71	0,1083	0,0917
6	0,1181	"	10	0,3	9,71	0,1083	0,0917
7	0,1313	nicht getrocknet	10	0,7	9,33	0,1041	0,0793
8	0,1313	desgl.	10	1,0	9,05	0,1010	0,0769
9	0,1321	"	10	0,5	9,52	0,1063	0,0805
10	0,1321	"	10	0,8	9,24	0,1031	0,0781

Auch in diesen Versuchen bleibt die auffallende Tatsache bestehen, dass der Rückstand der Essigsterausschüttelung aus Myrobalanenauszug nach dem Trocknen bei 110° einen höheren Verbrauch an Kupfersulfat aufweist, als im ursprünglichen Zustand unmittelbar nach dem Verdampfen des Essigesters. Der Rückstand muss demnach während des Trocknens gewisse Veränderungen



erleiden, die den höheren Kupfersulfatverbrauch bedingen. Worin diese Vorgänge aber ihren Grund haben, und welcher Art sie sind, lässt sich zurzeit ebensowenig entscheiden, wie die Frage, worauf die verhältnismässig grossen Abweichungen zwischen den einzelnen Werten gleich behandelter Proben zurückzuführen sind. Hierfür ist das eigentliche Wesen der Umsetzung zwischen Gerbsäure und Kupfersulfat noch zu wenig aufgeklärt. Bemerkenswert ist, dass in der Mehrzahl der Versuche der Kupfersulfatverbrauch von Myrobalanenauszug jedenfalls kleiner ist, als bei Verwendung von reiner Gerbsäure. Jedoch liegen die Zahlen der letzten Spalte im Durchschnitt höher als bei den jodometrischen Versuchen.

Schliesslich wurde auch noch die kolorimetrische Arbeitsweise<sup>1)</sup> zum Vergleiche herangezogen. Zu diesem Zwecke wurde die sehr verdünnte wässrige Lösung des durch Eindampfen der Essigesterausschüttelung von Myrobalanenauszug im Vakuum erhaltenen Rückstandes nach dem Versetzen mit Ammoniummolybdat kolorimetrisch mit einer gleich behandelten Gerbsäurelösung von bekanntem Gehalt verglichen. 10 ccm der Myrobalanenauszug geben beim Eindampfen einen Trockenrückstand von 0,0103 g. 0,1 mg Gerbsäure gab die gleiche Färbung wie 0,16 mg des Myrobalanenauszuges, 0,15 mg Gerbsäure wie 0,22 mg Myrobalanen. Der Myrobalanenauszug zeigte demnach in diesen Versuchen einen Gehalt an gerbsäureartigen Stoffen entsprechend 62,5 und 68% reiner Gerbsäure. Die Ergebnisse nähern sich also den auf jodometrischem Wege erhaltenen.

### III. Untersuchung von Dividivi.

Die Ansätze aus Dividivi wurden mit 140 g des festen Gerbmateri als in der für Myrobalanen beschriebenen Weise hergestellt. Je 25 ccm des erhaltenen wässrigen Auszuges wurden nach dem in der Tintanalyse üblichen Verfahren mit Essigester ausgeschüttelt. Der nach dem Verdampfen des Essigesters verbleibende Rückstand wurde 2 Stunden bei 105–110° C getrocknet, gewogen und dann mit Wasser aufgenommen. Hierbei ergaben sich folgende Zahlen:

TABELLE IX.  
Verhalten von Dividivianauszug gegen Essigester.

No. des Versuchs	Ursprünglicher Gehalt von 25 ccm des wässrigen Auszuges	Davon in Essigester übergehend	Davon wasserlöslich
	g	g	g
1	1,2648	0,4636 (=36,7%)	0,4002
2	1,2684	0,4875 (=38,4%)	0,4086

Von den in dem wässrigen Dividivianauszuge vorhandenen Stoffen geht demnach nur etwas mehr als  $\frac{1}{3}$  in den Essigester mit über. Bei dem nachherigen Aufnehmen mit Wasser bleibt wieder ein kleiner Teil des Trockenrückstandes ungelöst.

<sup>1)</sup> Kedesdy, Mitteil. d. K. M. P. A. 1907, S. 268.

Um festzustellen, ob der in Wasser lösliche Teil des Essigesterrückstandes im wesentlichen die Reaktionen von Gerb- und Gallussäure aufweist, wurde mit neuen Proben sein Verhalten gegen Jod in ähnlicher Weise, wie bei der Prüfung des Myrobalanenauszugs beschrieben, untersucht. Folgende Ergebnisse wurden erhalten:

TABELLE X.  
Titration von Dividivirückstand mit Jod.

No. des Versuchs	Ange- wandter Dividivirückstand g	Ange- wandte Jod- lösung ccm	Ge- fundenes Thiosulfat ccm	Ent- sprechende Jodlösung ccm	Jod- verbrauch ccm	Ge- fundene Gerbsäure g	Gerbsäure, entsprechend 0,1 g Dividivirückstand g
1	0,0767	30	18,60	19,50	10,50	0,0620	0,0808
2	0,0767	30	19,20	20,12	9,88	0,0585	0,0763
3	0,1151	30	15,55	16,30	13,70	0,0809	0,0703

Der Jodtiter des Thiosulfats betrug hierbei 1,048. Aus den Zahlen der Tabelle 10 folgt, dass etwa 70—80% des Rückstandes aus Dividivirückstand bei der Tintenganalyse als Gerb- und Gallussäure erscheinen würden.

#### IV. Untersuchung der Auszüge von Fichte, Eiche und Mimose.

Schliesslich wurde noch in gleicher Weise wie vorher das Verhalten der wässerigen Auszüge dieser drei Gerbmaterien gegen Essigester untersucht. Hierbei stellte sich folgendes heraus:

TABELLE XI.

Verhalten von Auszügen aus Fichte, Eiche und Mimose gegen Essigester.

No. des Versuchs	Material	Ursprünglicher Gehalt von 25 ccm des wässerigen Auszuges g	Davon in Essigester übergehend g	Davon in Wasser löslich g
1	Fichte	0,4878	0,0631 (= 12,9%)	0,0543 (= 11,1%)
2	Eiche	0,7285	0,0638 (= 8,8%)	0,0075 (= 1,0%)
3	Mimose	0,9623	0,1488 (= 15,5%)	0,0606 (= 6,3%)

Aus den Zahlen der Tabelle 11 geht hervor, dass bei der Anwesenheit der zuletzt genannten Gerbmaterien in Tinten nur ein sehr kleiner Bruchteil des angewandten Materials als Gerb- und Gallussäure erscheinen würde.

Fasst man die gesamten hier mitgeteilten Beobachtungen über das Verhalten verschiedener Gerbstoffauszüge gegen die in der Tintenganalyse üblichen Verfahren zusammen, so folgt aus den angeführten Versuchen, dass ein grundsätzlicher Unterschied zwischen den zuerst untersuchten Materialien, Myrobalanen,

Dividivi und Galläpfeln nicht besteht. Es geht zwar von den beiden erstgenannten Stoffen nur ein Teil der in Wasser löslichen Bestandteile in den Essigester über, jedoch unterscheidet dieser Bruchteil sich nicht grundsätzlich von reiner Gerb- und Gallussäure. Bei der Nachprüfung mittels eines der früher erwähnten Verfahren (Titration mit Kupfersulfat oder Jod oder kolorimetrische Bestimmung mit Ammoniummolybdat) werden stets ungefähr  $\frac{2}{3}$  des in Essigester löslichen Anteiles als Gerb- und Gallussäure anzusprechen sein.

Bedenkt man ferner, dass es leicht möglich sein wird, den in Essigester unlöslichen Anteil des Gerbstoffauszuges durch geeignete Behandlung vor Herstellung der Tintemischung zu entfernen, so wird es bei Anwendung genügender Mengen des betreffenden Auszuges nicht möglich sein, auf Grund der chemischen Analyse den Ersatz von Galläpfelauszug durch den eines anderen eisenbläuenden Gerbstoffes zu erkennen. Andererseits folgt aus den Versuchen von Schluttig und Neumann, dass die Tiefe der Färbung und die Haltbarkeit der Schriftzüge von Tinten, die z. B. mit den Auszügen von Dividivi, Myrobalanen, Valonea, Sumach und Hämatoxylin hergestellt waren, denen von reinen Gerbsäuretinten in keiner Weise nachstehen. Aus diesen Gründen dürfte bei einer etwaigen zukünftigen Abänderung der zurzeit gültigen „Grundsätze für amtliche Tintenprüfung“ die Bedingung, dass die zur Tintenherstellung zu verwendende Gerb- und Gallussäure lediglich Galläpfeln entstammen müsse, zweckmässig fallen gelassen werden.

Extracts from other Journals:	Auszüge aus anderen Zeitschriften:	Extraits d'autres journaux :
----------------------------------	---------------------------------------	---------------------------------

***Verfahren zur Herstellung von Leim aus mineral — besonders chromgarem Leder.***

(Zeitschrift für „Chemie und Industrie der Kolloide“. IV. Bd. Heft 4.)  
D. R. P. No. 202 510. W. Weiss Duls. Sohn m. b. H., Hilchenbach i. W.  
11. 7. 1905 (3. 10. 1908).

Das Leder wird bei Temperaturen bis zu 45° C mit Alkali oder Erdalkalihydroxyden behandelt und nach dem Auswaschen mit Wasser wie üblich zu Leim versotten oder das Leder wird nach Zusatz von Salzen der Alkalien bei Temperaturen bis zu 125° C direkt zu Leim versotten. Beide Verfahren können auch miteinander verbunden werden, indem zunächst eine Kalkbehandlung des Leders bei niedrigen Temperaturen erfolgt und dann das teilweise entgerbte Leder durch Zusatz obiger Salze bei höheren Temperaturen verkocht wird.

Nach einem Zusatz zu diesem Patent kann die Temperatur von 45° C bis auf 120° C gesteigert werden, sodass die Herstellung von Leim durch Behandlung von chromgarem Leder mit Alkali oder Erdalkalihydroxyden bei einer bis auf diese Höhe gesteigerten Temperatur geschehen kann. K. C.

Honorary Editor, Ehren-Redakteur, Rédacteur d'honneur  
Karl Schorlemmer in Worms a. Rh.

No. 367.

# Collegium.

17. VII. 1909.

## Kurze Notiz über eine Gerbstoff-Reaktion.

*Notice on a reaction of the tannins. — Notice sur une réaction des tannins.*

Von Prof. Dr. M. PHILIP - Stuttgart.

Vorgetragen auf der Versammlung der Deutschen Sektion des I. V. L. I. C. am 13. Juni 1906.

Wenn man einen Gerbextrakt auf seine Componenten untersuchen will, so wird man sich gewöhnlich der bekannten Procter'schen Tabellen bedienen und ferner die Stiasny'sche Reaktion mit Formaldehyd und Salzsäure anwenden, welche besonders bei der Vermischung von Quebracho mit Myrobalanen wertvolle Aufklärungsdienste leistet. Ausserdem gibt es aber noch eine andere, ältere Reaktion, welche ziemlich in Vergessenheit geraten ist, aber mit Unrecht, da sie oft gute Dienste zur Erkennung fremder Beimischungen in Extrakten leisten kann.

Im Jahre 1885 schilderten Eitner und Meerkatz im „Gerber“ eine Methode, nach welcher Kastanienholzextrakt in Eichenholzextrakt nachgewiesen werden konnte: Man bringt den käuflichen Extrakt durch Verdünnen mit Wasser annähernd auf 2% Gerbstoffgehalt, kocht 100 ccm der Lösung unter Zusatz von 0,5 g conc. Schwefelsäure einige Minuten, versetzt nach dem Abkühlen mit 20 g Chlornatrium und filtriert. In einem Probiergläschen mischt man 15 ccm destilliertes Wasser mit 10 Tropfen gelbem Schwefelammonium und gibt 1,5—2 ccm des Extraktfiltrats zu, schüttelt gut und lässt absitzen. Der Niederschlag bei Kastanienholzextrakt ist anfangs bräunlich, dann rötlich mit blauem Schein, bei Eichenholzextrakt ist er gelblich braun, die überstehende Flüssigkeit ist bordeauxrot bzw. orange. Ich möchte nun gleich bemerken, dass diese Reaktion gerade zu dem Zwecke, zu welchem sie anfangs bestimmt war, nämlich der Unterscheidung von Eichen- und Kastanienextrakt, mit grosser Vorsicht angewendet werden muss und selbst, wenn man notorisch reine Extrakte zum Vergleich zuzieht, nicht immer sichere und entscheidende Aufschlüsse gibt; sehr gute Dienste aber kann sie zuweilen leisten, wenn man sie auf andere Extrakte ausdehnt. Eine kurze Beschreibung des Verhaltens einiger anderer Gerbstoffe bei dieser Reaktion hat Simand im Anhang der 2. Auflage von Böckmann, Chemisch-technische Untersuchungsmethoden, gegeben. Dieser versteckte Platz und das Fehlen in den neueren Auflagen und in dem Procter-Paessler'schen Buch mag wohl Schuld sein, dass die Anwendung dieser Methode bei anderen Extrakten als Eichen- und Kastanienholz nur wenig bekannt ist.

Von den gebräuchlichsten Gerbstoffen geben nun ausser Kastanien- und Eichenholz folgende Extrakte Niederschläge von verschiedener Farbe:

Eichenrinde . . . Anfangs gelblich, später rehbraun

Valonea . . . „ gelblichgrün, später chamois

Knopperrn. . . .	Anfangs gelblich, später rotbraun
Myrobalanen . . .	„ grünlichgelb, unverändert
Dividivi . . . .	„ hell grünlichgelb, unverändert
Hemlock . . . .	nach längerer Zeit gelbbraun
Malet . . . .	gelbbraun
Mimosa . . . .	rötlich-weiss.

Kein Niederschlag dagegen entsteht bei folgenden Gerbstoffen: Quebracho, Mangrove, Fichte \*), Catechu und Gambier.

Die Schwefelammoniumreaktion kann hiernach wie die Formaldehydreaktion mit Vorteil angewendet werden, um die Gegenwart von gewissen fremden Gerbstoffen, z. B. Myrobalanen, Dividivi, Maletrinde in Quebrachoeextrakt nachzuweisen.

Ich möchte nun nur noch auf den weitgehenden Parallelismus hinweisen, der sich zwischen der Formaldehyd-Salzsäure- und der Schwefelammon-Reaktion zeigt. In beiden Fällen sind es die Pyrogallolgerbstoffe, welche im Filtrat noch reagieren, während die Protokatechugerbstoffe im Allgemeinen ein nicht mehr reagierendes Filtrat liefern. Nur bei der Maletrinde erscheint im Filtrat der Formaldehydreaktion mit Eisenaun eine undeutliche Färbung, bei der Schwefelammoniumreaktion dagegen ein deutlicher Niederschlag und bei Mimosarinde im ersteren Falle keine Reaktion, im letzteren jedoch eine weissliche, sich allmählich absetzende Trübung.

## I. A. L. T. C. — I. V. L. I. C. — A. I. C. I. C.

### Versammlung der Deutschen Sektion des I. V. L. I. C.

*am 13. Juni 1909 in den Räumen des Technischen Vereins  
in Frankfurt a. M.*

Die bereits am 12. Juni anwesenden Mitglieder hatten sich zu einem Begrüssungsabend im „Kaiserkeller“ vereinigt.

Die Jahresversammlung wurde am 13. Juni im Sitzungszimmer des Technischen Vereins abgehalten.

Anwesend:

- a) 12 ordentliche Mitglieder: Dr. Arnoldi, Weinheim; Prof. Dr. Becker, Frankfurt a. M.; Dr. Bosch, Feuerbach; Dr. Fahrion, Höchst a. M.; Dr. Höchtl, Nieder-Ingelheim; E. Müller, Benrath a. Rh.; Prof. Dr. Paessler, Freiberg i. S.; Prof. Dr. Philip, Stuttgart; K. Schorlemmer, Worms a. Rh.; Dr. Sichling, Worms a. Rh.; Dr. Voiges, Hamburg; Dr. Wegner, Frankfurt a. M.; G. Wiberg, Pirmasens.
- b) 3 Gäste: Braun, Cassel; Kohl, Fechenheim; M. Wormser, Frankfurt a. M.

Der Vorsitzende Dr. Becker eröffnet 1/2 10 Uhr die Sitzung und hält nach Begrüssung der Gäste und der erschienenen Mitglieder zunächst die Generalversammlung ab. Er gedenkt des im letzten Jahre fern von der Heimat

\*) Zuweilen geringe Trübung.

verstorbenen Mitgliedes Dr. Paul von Schroeder, dessen Andenken die Anwesenden durch Erheben von den Sitzen ehren, und schliesst daran eine allgemeine Besprechung der Gerbmaterianalyse an, bei der sich eine eingehende Aussprache entspinnt. Dr. Paessler erstattet hierauf den Jahresbericht und führt an, dass die Zahl der ordentlichen Mitglieder der Sektion im Berichtsjahre von 53 auf 62, die der ausserordentlichen Mitglieder von 21 auf 25 gestiegen ist, so dass die Gesamtzahl der Mitglieder jetzt 87 gegenüber 74 im Vorjahre beträgt. Dr. Philip erstattet hierauf den Kassenbericht, der von Dr. Fahrion und Dr. Sichling geprüft und für richtig befunden wird. Dem Vorstand und dem Kassenwart wird einstimmig Entlastung erteilt. Es schliessen sich die Vorstandswahlen an, bei denen die bisherigen Mitglieder des Vorstands, Prof. Dr. Becker als Vorsitzender, Prof. Dr. Paessler als stellvertretender Vorsitzender und Schriftführer und Prof. Dr. Philip als Kassenwart wiedergewählt werden. Die Gewählten nehmen die Wahl an.

Nach Schluss der Generalversammlung eröffnet der Vorsitzende den

#### Wissenschaftlichen Teil der Sitzung

und erteilt nach Begrüssung der Gäste Dr. Paessler das Wort zu Punkt 1 der Tagesordnung:

Bericht der Analysenkommission der „Deutschen Sektion“. Der Berichterstatte nimmt Bezug auf seinen in No. 362 des „Collegium“ (1909, S. 201 ff.) erschienenen Bericht und gibt nach Berichtigung einiger Druckfehler (vergl. „Collegium“, 1909, S. 219 und 220) weitere Erläuterungen zu den Ergebnissen der Arbeiten der Analysenkommission, wobei er auf Grund der erzielten Werte die Zeuthen'sche, die keine grundsätzliche Aenderung, sondern eine wesentlichen Vereinfachung und Verbesserung der offiziellen Schüttelmethode ist, einer besonderen Beachtung würdigt und sie den Fachgenossen zur weiteren Prüfung empfiehlt. Es knüpft sich hieran eine längere Aussprache, an der sich besonders Dr. Becker, Dr. Philip, Schorlemmer, Dr. Voiges, Dr. Wegner und der Berichterstatte für diesen Punkt beteiligen und worüber auf S. 220 des „Collegium“ bereits kurz berichtet worden ist. Dr. Paessler entgegnet auf die Ausführungen des Dr. Wegner über das Quellen des Freiburger weissen Hautpulvers, dass sich diese Eigenschaft lediglich auf das weisse Erzeugnis beschränke und dass bei vorschriftsmässigem Arbeiten dieselben Werte erhalten werden wie mit andern Hautpulversorten, so dass die genannte Eigenschaft nur als ein Schönheitsfehler anzusehen sei, der, wie die neuesten Prüfungen ergeben haben, die Folge der weitgehenden Zerkleinerung ist; im Uebrigen sind jetzt Versuche im Gange, die dahin abzielen, die Zerkleinerung bei der Herstellung des weissen Hautpulvers so zu leiten, dass es bei der Verwendung nicht quillt. Dr. Paessler führt ferner an, dass von anderer Seite der Verwendung des bereits chromierten Hautpulvers entgegengehalten worden sei, dass es nach längerem Lagern bei sulfitierten Extrakten andere Nichtgerbstoffgehalte liefere als das frischchromierte; bei seinen Untersuchungen mit chromiertem Hautpulver, das mehrere Jahre gelagert habe, habe er dies nicht bestätigt gefunden, so dass die erwähnten Bedenken gegen diese Hautpulversorte gegenstandslos seien. Nach einer längeren Aussprache über die Zeuthen'sche Methode, die von verschiedenen Seiten als eine Vereinfachung und Verbesserung der offiziellen Methode bezeichnet wird, beschliesst man auf

Schorlemmer's Vorschlag einstimmig, dass die Sektion bei der internationalen Analysenkommission den Antrag auf eingehende Prüfung der Zeuthen'schen Methode stellt. Es wird ferner beschlossen, den Mitgliedern der deutschen Sektion zu empfehlen,<sup>1)</sup> sich eingehend mit der Zeuthen'schen Methode zu befassen, damit bis zur nächsten Sitzung, die im September im Anschluss an die Versammlung des „Vereins deutscher Chemiker“ in Frankfurt a. M. abgehalten werden soll, auch auf anderer Seite Erfahrungen vorliegen und darüber verhandelt werden kann. Dr. Voiges regt an, dass sich die deutsche Analysenkommission auch mit der Bestimmung des Unlöslichen in Gerbextrakten befassen möchte, da gerade nach dieser Richtung hin ziemlich häufig grössere Unterschiede bei den Ergebnissen verschiedener Analytiker auftreten. Es wird im Sinne der Anregung des Dr. Voiges ein einstimmiger Beschluss gefasst.

Punkt 2: Kurze Notiz über Gerbstoffreaktionen. Der Berichterstatter Dr. Philip teilt mit, dass er die von Eitner zur Unterscheidung von Eichenholz- und Kastanienholzextrakt empfohlene Schwefelammonium-Reaktion auf andere Gerbextrakte angewandt habe; hierbei habe er charakteristische Unterschiede festgestellt, so dass man mit Hilfe dieser Reaktion verschiedene Extrakte voneinander und Zusätze von gewissen Extrakten zu anderen nachweisen könne. Der Berichterstatter wird hierüber im „Collegium“ ausführliche Mitteilungen machen, weswegen jetzt auf diese Veröffentlichung verwiesen wird.<sup>2)</sup> Auf eine Anfrage des Dr. Paessler gibt Dr. Philip an, dass die Unterscheidung und der Nachweis auch bei sulfitierten, überhaupt bei behandelten Extrakten möglich ist.

Punkt 3: Ueber die Einwirkung der freien Fettsäuren, besonders der Oelsäure auf verschiedene Metalle. Dr. Paessler berichtet über die von ihm gemachte Beobachtung, dass Oesen aus Messing und aus Zink, die in Schuhwerk befestigt waren, von dem im Leder befindlichen Fett, bezw. von den in diesem gebildeten freien Fettsäuren derart angegriffen wurden, dass das Metall zum grösseren Teil in das fettsaure Salz übergeführt wurde und der verbleibende Teil der Oesen von selbst aus dem Leder herausfiel, was natürlich bei der Verwendung solcher Oesen sehr störend ist. Durch Versuche wurde das Verhalten freier Oelsäure gegenüber verschiedenen Metallen bezw. Legierungen festgestellt, um auch solche zu ermitteln, die von freien Fettsäuren weniger als die genannten oder überhaupt nicht angegriffen werden. Hierbei ergab sich, dass bei längerer Einwirkung von freier Oelsäure unter ganz gleichen Verhältnissen Aluminium überhaupt nicht, Eisen sehr wenig, Kupfer, Messing und Zinn wenig, Zink aber sehr stark angegriffen wurde. Es empfiehlt sich, diese Tatsachen bei der Verwendung von Metallteilen bei Gegenständen aus gefettetem Leder, z. B. bei Schuhwerk, bei Kesseln zum Fettschmelzen, bei der Aufbewahrung von stark säurehaltigen Fetten in Metallgefässen u. a. m. zu berücksichtigen. Es schliesst sich eine längere Aussprache an, während welcher Dr. Fahrion anregt, derartige Versuche auch mit freien Tranfettsäuren auszuführen. Der Berichterstatter teilt mit, dass bereits geplant ist, die bisherigen Versuche nach verschiedenen Richtungen auszudehnen, um noch weitere Aufklärungen zu schaffen.

<sup>1)</sup> Siehe die Bekanntmachung in Collegium 366, erste Umschlagseite.

<sup>2)</sup> Siehe diese Nummer, Seite 249.

Punkt 4: Ueber die Veränderung des Fettgehaltes von Leder. Der Berichterstatter Dr. Paessler teilt mit, dass an ihn die Frage gestellt worden sei, ob der Fettgehalt des Leders während einer längeren Lagerung eine Verminderung erfahre, und dass er zur allgemeinen Beantwortung dieser Frage vor 7 Jahren eine Untersuchung begonnen habe. Bei Fahlleder wurde der ursprüngliche Fettgehalt ermittelt; ein Teil wurde in einem kellerartigen Raume kühl, ein anderer bei mittlerer Zimmertemperatur gelagert und alljährlich wurde der Fettgehalt bestimmt. Hierbei zeigte sich, dass der Fettgehalt eine Abnahme erfährt; bei warmer Lagerung nimmt er rascher ab als bei kühler Lagerung, die Abnahme erreicht nach 2 Jahren mit etwa 23% (auf den ursprünglichen Fettgehalt berechnet) ihr Maximum und schreitet nicht weiter fort, während bei kühler Lagerung der Fettgehalt immer weiter abnimmt und die Abnahme nach 6 Jahren mit etwa 50% ihren Höhepunkt erreicht. Diese letzte Tatsache ist auffallend und vorläufig nicht recht erklärlich. Die Untersuchungen sollen weiter fortgesetzt werden, damit die Ursachen, über die der Berichterstatter seine vorläufigen Ansichten entwickelt, aufgeklärt werden. Es schliesst sich eine längere Aussprache an, an der sich besonders Dr. Becker, Dr. Fahrion und der Berichterstatter beteiligen. Dr. Becker führt an, dass Bechhold festgestellt habe, dass die Fette in hauswirtschaftlichen Abfällen durch Enzyme vollständig aufgespalten und dadurch zum Verschwinden gebracht werden; diese Ursache liege möglicherweise auch hier vor und die Enzymerzeuger gedeihen vielleicht besser bei Lichtabschluss, wodurch die Tatsache, dass in den kellerartigen, also dunklen Räumen eine stärkere Verminderung des Fettgehaltes stattfindet, erklärt werden könne. Dr. Fahrion ist der Ansicht, dass die zahlenmässige Verminderung des Fettgehaltes wohl in erster Linie auf eine Oxydation der Fette und auf ihre Bindung durch das Leder zurückzuführen sei, und gibt mehrere Anregungen für die Fortsetzung der Versuche. Der Berichterstatter wiederholt, dass durch die bisherigen Untersuchungen die erwähnte Frage nur allgemein beantwortet werden sollte und dass nunmehr erst die eigentliche Arbeit beginne, die eine sehr umfangreiche sein werde und bei der man auf die Art der Fette, auf das Lösungsmittel, auf Temperatur, Feuchtigkeitsgehalt der Luft und dergleichen mehr Rücksicht nehmen werde.

Schluss der Sitzung 1 Uhr, woran sich noch ein gemeinschaftliches Mittagessen anschloss.

---

## I. A. L. T. C. — I. V. L. I. C. — A. I. C. I. C.

### Bericht über die Frühjahrssitzung der österr.-ung. Sektion des I. V. L. I. C.

Am 11. Juni 1909 fand die diesjährige Sitzung der österr.-ung. Sektion des I. V. L. I. C. in den Räumen der k. k. Lehr- und Versuchsanstalt für Lederindustrie in Wien statt.

Der Präsident, Herr Regierungsrat W. Eitner, begrüßte die anwesenden Mitglieder und Gäste und dankte für ihr zahlreiches Erscheinen. Er gab



den Gefühlen der Trauer Ausdruck über das Ableben des Sektionsmitgliedes Herrn Alfred Pollak aus Leitmeritz und hob das verdienstliche Wirken des Verstorbenen hervor. Ueber Aufforderung des Präsidenten berichtete sodann Prof. Stiasny kurz über den befriedigenden Verlauf des Brüsseler Kongresses, der zwar hauptsächlich dem Schmerzenskinde des Vereins, der Gerbstoffanalyse, gewidmet war, aber doch auch andere, die Lederindustrie interessierende Themata in Beratung zog. Dank der unermüdlichen Arbeit der Gerbstoffanalysen-Kommission konnte in Brüssel eine Einigung in der Gerbstoffbestimmungsfrage erzielt werden; der Standpunkt der österr.-ung. Sektion, dass alle Mitglieder gebunden sein sollen, Analysenatteste nur nach der offiziellen Methode auszustellen, wurde aber von anderen Mitgliedern des Vereines (besonders der deutschen Sektion) nicht geteilt.

Nachdem Prof. Stiasny den Kassenbericht erstattet und über den Zuwachs der Sektions-Mitgliederzahl berichtet hatte (der derzeitige Bestand beträgt 23 ordentliche und 27 ansserordentliche Mitglieder), legte er die Stelle als Schriftführer und Kassier der Sektion nieder, da er binnen Kurzem seine österreichische Heimat verlassen wird, um einer Berufung an die Universität Leeds Folge zu leisten. Die Versammlung wählte hierauf einstimmig Herrn Ing. Chem. Franz Neuner zum Schriftführer und Kassier. Herr Neuner nahm die Wahl dankend an und eröffnete hierauf — das Geschäftliche war hiermit erledigt — die Reihe der Vorträge mit einem Bericht über seine Arbeit „Ueber das Diffusionsvermögen vegetabilischer Gerbstoffe“. An diesen Vortrag schloss sich eine Diskussion an, an der sich Regierungsrat Eitner, Ing. Chem. Jan Jedlička und Prof. Stiasny beteiligten. Hierauf sprachen Herr Regierungsrat Eitner über „Theoretische Einschlüsse in das Gebiet der Lederindustrie (mit Demonstration)“, Herr Ing. Chem. Jan Jedlička „Zur Beurteilung des dunklen Blutalbumins zum Klären von Gerbextrakten“, Prof. Julius Wladika „Ueber die Klärung von Extrakten“, und Prof. Stiasny „Ueber negative Adsorption und eine Methode zur quantitativen Bestimmung der Schwellwirkung von Säuren“. Die genannten Vorträge werden im „Gerber“ publiziert werden.

Herr Regierungsrat Eitner dankte nun den Herren für das lebhaftes Interesse, welches sie den Vorgängen der Sitzung entgegen brachten, worauf die Sitzung geschlossen wurde.

**Prof. Dr. Edmund Stiasny,**  
Schriftführer der österr.-ung. Sektion.

**Extracts from  
other Journals:**

**Auszüge aus anderen  
Zeitschriften:**

**Extraits  
d'autres journaux:**

***The analysis of chestnut wood.***

W. K. Alsop. (J. Amer. Leather Chem. Assoc. 1909. 4. 95—99.)

By extraction of the wood with water in the Teas extraction and analysis of solutions of different concentrations it is shown that the amount of extractive matter obtained from chestnut wood, depends upon the time of extraction and the rate of boiling. Some substances soluble in the water are yielded almost indefinitely. In this method of extraction, the amount of

tannin shown by hide powder increases to some extent as the extraction is prolonged. The writer states that the method proposed by Kerr (J. Amer. Leather Chem. Assoc. 1909. 77.) does not yield definite results, but is influenced by conditions of extraction, the proportional increase being similar to that obtained by the usual method. Tables are given showing results obtained by use of the Reed extractor and also by the Procter extractor, and the increase in tannin obtained by prolonged treatment, is about the same in both methods. On account of the impossibility to duplicate conditions in the laboratory that prevail in the tannery, the author considers it extremely difficult to devise a method of analysis of new and spent wood that will give the yield of extractive matter or tannin, that should be realised at the works. S. H.

### *Tanning materials, Notes on some western ...*

J. H. Russell and I. O. Sprague. (J. Amer. Leather Chem. Assoc. 1909. 4. 92—95.)

Of the two chief native tanning materials used by Californian tanners, — oak and mexican bark, — the former is the most important and constitutes the main source of tannin on the West Coast. Analysis of this oak bark shows it to contain about 50% more tannin than a good quality Eastern rock oak bark. Although the proportion of tannin to nontans is greater in the Californian than the Eastern oak, the difference is not great enough to account for their very different action in the tannery. The difference is due chiefly to dissimilar bacterial conditions in Eastern and Western yards. What a Californian terms „souring his liquors“ consists not in the development of acid, but of a viscous fermentation causing the liquor to become stringy, but not developing sufficient acid to delime or plump his goods. Leather tanned with the extract from this bark has a very red colour closely resembling hemlock leather. The so called „mexican“ bark is very similar in many ways to mimosa bark, but it imparts a light reddish colour to leather, different to the pink of mimosa. Tanners claim that it makes the leather plump but light and porous and the fibre has little tensile strength. „Koa“ bark has been used for tanning in the Hawaiian Islands and is said to give a leather similar to that from Californian oak but of much redder colour.

S. H.

### *Das Schwödeverfahren mit Schwefelnatrium bei der Chevreauxfabrikation.*

(„Ledertechnische Rundschau“ No. 13, technischer Teil von „Die Lederindustrie“ Jahrgang 1909.)

Laut einer Mitteilung in „Shoe and Leather Reporter“ hat das Schwefelnatriumverfahren, bei Ziegenfellen angewendet, gegenüber dem Aescher- und Arsenikprozess verschiedene Vorteile. Der Enthaarungsprozess wird bedeutend abgekürzt, es ist weniger Kapital notwendig, die Felle werden weich und behalten ihre volle Zähigkeit und durch das Anstreichen bleiben die Haare, welche immerhin einen gewissen Wert haben, von der Zerstörung verschont. Die Felle werden genau wie Schaffelle mit dem Anschwödebrei angestrichen,

hierauf leicht geäschert, gebeizt und im übrigen wie sonst behandelt. Es empfiehlt sich, das Pickeln in gleicher Weise wie bei Schaffellen und Kalbfellen vorzunehmen.

K. C.

### **Färben von Chromleder mittelst Alizarinfarben.**

(„Ledertechnische Rundschau“ No. 13, technischer Teil von „Die Lederindustrie“ Jahrgang 1909.)

Nach einem Bericht in „Shoe and Leather Reporter“ besteht der sicherste Weg, eine gute Farbe auf Chromleder zu erzielen, in der Anwendung von Alizarinfarben in Verbindung mit einer Behandlung mit Fustikextrakt und chromsaurem Kali. Auf 100 Pfund Leder wendet man durchschnittlich ein Pfund Fustikextrakt an und setzt der Lösung, um die Farbe zu vertiefen, zwei Unzen Bichromat zu. Die Farblösung wird auf das Leder direkt aufgetragen, nachdem das letztere gefalzt und ausgewaschen ist. Nach dem Färben muss das Leder in warmem Wasser bei dreimaligem Wasserwechsel abermals gut ausgewaschen werden, worauf man das Fett, entweder mit einem alkalischen Fatliquor, oder mit oxydiertem Oel vornimmt. Bei diesem Verfahren wird eine gleichmässige Färbung erzielt, als wenn Sumach und Anilinfarben angewendet werden.

K. C.

### **Gepickelte Schaffelle beim Einbadprozess.**

(„Ledertechnische Rundschau“ No. 15, technischer Teil von „Die Lederindustrie“ Jahrgang 1909.)

Zu dieser Abhandlung in der Ausgabe No. 5 der „Ledertechnischen Rundschau“ wird uns geschrieben, dass das Einbadverfahren jetzt vielfach auf andere Weise vorgenommen wird, indem nämlich die gepickelten Schaffelle direkt in Chrombrühe aus Russolk Simplo-Chrom übergeführt werden.

Die Felle werden, so nass wie sie sind, direkt in die Gerbebrühe übergeführt und bleiben einige Stunden darin, bis sie durchgegerbt sind, denn die Blößen werden infolge der Säure, die sie mit in die Gerbung bringen, zunächst mit nichtbasischem Chromsalz vollkommen durchgefärbt. Andererseits ist es aber auch nicht nötig zuerst mit schwachen Brühen anzufangen und diese durch Zubessern zu verstärken; man kann die gepickelten Felle direkt in eine so starke Brühe bringen, da wiederum die mitgebrachte Säure verhindert, dass zu starke basische Brühen den Narben angreifen können.

Wesentlich ist auch der Zusatz von Kochsalz zu den Gerbebrühen. Derselbe verhindert vor allem das Schwellen der Blößen. Man kann Kochsalz enthaltende Gerbebrühen stärker basisch machen, da dieses das Abscheiden von Chromhydroxyd verhindert. Ferner durchdringen Kochsalzlösungen die Blößen schneller als wässrige, wodurch die Gerbung ganz wesentlich befördert wird. Auch bewirkt ein solcher Kochsalzzusatz, dass das fertige Produkt milder, narbenglatter, griffiger und voller wird und verhindert das Losewerden und Narbenziehen.

Die auf diese Weise gegerbten Felle brauchen nach der Gerbung nicht gewaschen zu werden, sondern können einfach in einer der bekannten Weisen entsäuert werden.

K. C.

No. 368.

# Collegium.

24. VII. 1909.

I. A. L. T. C. — I. V. L. I. C. — A. I. C. I. C.

## „Commission for the Preservation, Cure, and Disinfection of Hides and Skins.“

Sir, — At the ninth Conference of the International Association of Leather Trades' Chemists, held in Brussels, September 21<sup>st</sup> to 23<sup>rd</sup>, 1908, it was unanimously resolved that the Conference: „Do appoint committees or commissions to investigate various subjects more intimately connected with the practical side of leather manufacture.“ The appointment of the Commission was left to the Executive Committee.

The first Commission to be appointed is announced by the President, Professor H. R. Procter, M.Sc., in the „Collegium“, April 3<sup>rd</sup>, 1909. „The President has nominated Mr. Alfred Seymour-Jones as Chairman of the Commission sanctioned at Brussels to investigate the methods of preservation, cure, and disinfection of hides and skins, and to make any recommendations thereon, and will be obliged if any members of the association who desire to do work in connection with this Commission would communicate their names to Mr. Alfred Seymour-Jones, Pendower, Wrexham, Wales.“

Having been appointed Chairman, it is now my duty to make known the existence of the Commission, and through your journal to solicit the co-operation of gentlemen to work upon same.

The references under which it is proposed to work are as follows:—

1. To collect information as to the various methods of cure and preservation employed throughout the world.
2. To investigate the methods authorised, or recommended for disinfection.
3. To devise or recommend a method, or methods for curing, preserving, and disinfecting hides, skins, &c., &c.
4. To issue a report thereon.

It will be seen from the foregoing that the field to be covered is a very wide one, and to evolve out of the many methods of cure in vogue throughout the world a method or methods which comply with No. 3, and which can be applied under all conditions, is not an easy proposition to solve.

To accomplish this end, the members of the Commission should hail from all quarters of the globe, and need not necessarily be members or associates of the International Association of Leather Trades' Chemists. We shall be glad of help from Government officials, members of corporations, or firms, or their staff who are interested in, or had experience of the subject work of the Commission. Anyone who is prepared to help will please write to me.

There will doubtless be many who, while not being in a position to join the Commission, are sufficiently interested in the results to be able to afford us information under No. 1, or to make suggestions or recommendations under No. 3. If those gentlemen will kindly communicate the information to me it will be suitably acknowledged.

It is earnestly desired that the Commission should be got to work at as early a date as possible in order that our report may be issued before the Conference at Paris in 1910 of the International Association of Leather Trades' Chemists. In order to accomplish this it will be necessary for me to announce the names of the members of the Commission not later than August 1<sup>st</sup> next.

Pendower, Wrexham, England.

*Alfred Seymour-Jones*

## **An Explanation of the Causes which conduce to „Looseness“ or „Slackness“ in sheep skins.<sup>1)</sup>**

*Eine Erklärung der Ursachen welche das „Lose- und Lockersetz“ bei Schaffellen bewirken. — Une explication des causes qui produisent l'inadhérence de la fleur et la spongiosté des cuirs de moutons.*

By ALFRED SEYMOUR-JONES.

The importance of the question so ably dealt with in the following article by Mr. A. Seymour Jones is obvious; at the same time, we would make a special appeal to fellmongers interested to carefully study the points raised. The matter is dealt with in a plain and practical way, and scientific jargon is avoided, except where it is absolutely necessary for the elucidation of the points under discussion. It is not too much to say, perhaps, that the matter of sheep pelt improvement is almost of national importance, for the demand existing to day for high-grade sheep pelt can hardly be met, whilst, on the other hand, common stock can hardly find a purchaser at remunerative prices. Fellmongers, therefore, in their own interest will do well to take immediate steps to rectify any faults in their methods which are suggested in Mr. Seymour Jones' article. This gentleman will, we understand, be glad to give any advice free if approached on the subject.

We want to rouse fellmongers thoroughly on the preventable waste in their yards, and we appeal to them once again to make the best use of advice which science, experience, and investigation have placed at their disposal.

Among the many difficulties which beset the sheep skin industry none are so difficult of elucidation as those whose origin are unexplainable from causes without the factory control. For example, looseness or slackness in pelts. It is generally supposed, and with some degree of truth, that this trouble is inherent to certain breeds of sheep and may occur, under given conditions,

<sup>1)</sup> Reprint, kindly sent by the author, from „The Leather Trades' Review,“ June 9, 1909.

in others; but this suggestion does not account for the great increase in „looseness“ during the last one or two decades. The term „looseness“ or „slackness“ is applied to those skins which exhibit in the pelt and tanned state a marked separation between flesh and grain surfaces.

If such looseness is produced within the factory its causes may be sought in the lime yard or wet-work; but I have for some years thought that the factory causes were only secondary and the primary causes must be sought elsewhere. I propose to lay before my readers the results of the investigations and thought which have occupied my spare time for many years. In doing so, I wish it clearly to be understood I write, not dogmatically, but only too conscious of the errors which are liable to be sometimes taken as truths even by the most honest searchers after light and accuracy. The investigation into the causes of a problem like looseness is surrounded with innumerable obstacles. Very largely we move in the dark. It is virgin ground. We have no written data upon the subject, though many must have thought over and discussed the question. Will those thinkers frankly criticise this paper, and possibly finally clear up obscure points, or throw new light upon the subject?

In approaching our subject „Looseness,“ I am reminded of the lines in Pope's „Essay on Man,“ Epistle II. :—

„Know, then, thyself, presume not God to scan;  
The proper study of mankind is man.“

Surely it may be truly said the proper study of the sheep skin must be sought in the life history of the sheep, and the subsequent treatment meted out to the wool skin. And it is in this study which will, in my opinion, explain nearly all, if not all, the causes of looseness in skins.

There is no proof forthcoming, but of opinions there are many, that looseness is indigenous to some sheep; that is, the skins are loose on the sheep's body in the state of Nature, fed by Nature, on Nature's foods, and according to Nature's laws. It is possible to obtain those conditions in certain parts of the world? It is true, according to breed, the skins of all animals vary in degrees of firmness, but because a skin is soft it does not follow it is loose. That certain portions of any skin are firmer than others is largely due to muscular construction. Because a skin is soft we must not suppose it will be loose unless we make it so.

#### Nature versus Man's Work.

We, therefore, should assume that Nature does her work well, and furnishes all animals with a sound skin according to her requirements. If we find any change in the fellmongered pelt we should assume that man (not Nature) has not done his work well, in so much as it affects the pelt. Working upon this theory, I find after prolonged investigation certain anti-slaughter conditions have prevailed, especially during the last two decades, viz., the crossing of breeds, forcing of stock for market with artificial foods and premature slaughter. It is the old story which affects all of us. We are living at too great a pace; competition is so keen and profits are so small that all of us, not excluding the sheep farmer, must increase the output in order to keep up the same scale of profits.

All farmers of sheep raise the stock for weight of carcase and wool. The skin does not concern or interest him. He obtains no value for it. To increase the carcase, the stockraiser studies the crossing of his ewes with approved rams, which also implies an increase in wool weight. Purity of breed is of no moment to him. Having secured a good cross, he must needs take steps to fatten the lambs at an increased rate. The earlier he can bring them to the size of mature sheep, the sooner he can sell and insure a larger profit.

The foregoing statements are not new to the fellmongers, who, as a rule, have followed this line closely. For the information of the general reader it may be interesting to explain further. At one time (especially in the Northern portion of the British Isles) crossing of breeds and artificial feeding was unknown. The sheep and lambs fed on Nature's food matured slowly, and were not killed in quantity under one year old—often when two to three years old. This action gave the skin its opportunity to feed and firm naturally. To day lambs are artificially forced, until at ten months old they appear as large and heavy as sheep, when they are slaughtered. In my opinion in this act we have a prime cause of looseness. The artificial foods are largely composed of vegetable fats and sugars. The sheep is a heavy eater with a good digestion. A share of this fat is taken up by the carcase, and the balance finds its way through the blood to the skin, where it charges the sebaceous or fat glands which feed the wool; at the same time the growth of the wool is difficult to force, so the over-plus of fatty matter or compound discharges itself in the interior of the skin, and not only interferes with the healthy formation of gelatinous tissue, but goes to secrete a material which, for want of a better name, I call „woolformer“ which is not exactly gelatine or fat. This „woolformer“ exists in very large quantities in early lamb skins, and decreases as the wool increases until shearing time, when it is almost absent, but it reappears in a very large volume in the shearing pelts during the early days after shearing. Here we have a curious and interesting fact. If a man removes the fleece from a living sheep the economy of the whole, so far as forming wool goes, remains undisturbed, and the removal of the wool does not prevent the formation of the „woolformer,“ which goes on accumulating in the pelt or skin until the balance is again restored by growth of wool, plus probably some check on the production of „woolformer.“

#### A Good Subject for Investigation.

A study of this question, „woolformer,“ is sorely needed. To my mind we cannot but assume that „woolformer“ performs several functions, not the least being the creation of gelatine. From observation, I am persuaded that artificial feeding creates a too large proportion of „woolformer,“ which interferes with the natural formation of gelatine. If we follow the course of the main blood vessels in the skin we shall find they terminate at the wool roots, which in turn are embedded well below the grain, and into the true skin, almost in the middle or centre, between flesh and grain. At this point, distributed throughout the skin, we have a deposit more or less thick, according to age, of a soft pulpy material which is not gelatine in the true sense, although I believe, if left to Nature, would form gelatinous tissue. This layer is very

marked, and is largely composed of „woolformer“ or excess fatty matter. It is only noticeable in those skins which have been matured in size, early, through forced feeding, yet are structurally immatured.

All classes of sheep skins contain fat or grease, more or less. If the fat is produced by natural feeding it is more solid (like mutton fat) than where artificial feeding is resorted to. Natural fats appear to form a combination with the skin structure and economy, which is markedly absent when forced fat feeding is adopted. As I have already gone very thoroughly into the effect of artificial feeding in a recent paper entitled „Observations on the Effect of Artificial Feedstuffs upon Hides and Skins“ (Collegium, 343), I refer my reader to same, but I have to modify opinions expressed therein. In the third paragraph prior to the quotation of statistics I say, „All the noded skins are loose.“ If the reader will read the whole of the paragraph he will naturally conclude that these nodules are immediately caused by artificial feeding. The prime cause is feeding with oilcake; the effect is, in my judgment, due to putrefactive organisms, as I propose to show later. The hard wax fats which do appear, as stated, are probably caused during the act of expressing the grease by hydraulic pressure under given conditions.

Natural fat conduces to mild forms of looseness, while artificial feed fats may produce looseness, but neither should, in my opinion, be taken as the real cause, only as preparatory.

(To be continued.)

---

Extracts from other Journals:	Auszüge aus anderen Zeitschriften:	Extraits d'autres journaux:
----------------------------------	---------------------------------------	--------------------------------

### *Fehlerquellen in der Gerberei. — Das Ausschlagen des Leders.*

B. Kohnstein. („Der Gerber“ No. 834, 1. Juni 1909, Jahrg. XXXV.)

Verfasser bespricht als eine der Fehlerquellen die Ursachen des Ausschlages auf Leder. Im allgemeinen kann ein Ausschlag, ein Anlaufen der Narbenseite, zumeist auf vegetabilischem und chromgegerbtem Leder folgender Natur sein: Ein anorganischer also mineralischer Ausschlag, herrührend von Alkalien oder andern krystallinischen Salzen, die leicht auswittern.

Wenn ein Leder mit Alkalien im Ueberschuss gewaschen oder die fettige Narbenschicht behufs Grundierung mit Holzfarben, mit Soda, Pottasche oder Ammonsalzen ausgerieben wird, wenn Alaun, Kochsalz oder schweflig-saures Natron, Salpeter zur Beschleunigung des Gerbeprozesses verwendet wurden, dann ist die Gefahr eines mineralischen Ausschlages gegeben. Desgleichen wenn das Leder gebleicht wurde und Bleizucker, Zinnsalz oder Oxalsäure dem vegetabilisch gegerbten Leder noch innewohnt, wenn das Leder mit stark alkalischen Seifen oder Fettliquors behandelt wurde, endlich wenn mineralische, krystallisationsfähige, hygroskopische Salze wie Chlorbaryum, Magnesiumsulfat, Zinksulfat im Leder imprägniert erscheinen. Bei krystallinischen Ausschlägen kommt es häufig vor, dass solche in Krystalldrusen unter der Narbe liegen, stellenweise die Narbe durchbrechen.



Bei chromgaren Ledern, wenn solche nach dem Zweibadverfahren gegerbt sind, zeigt sich auch häufig ein mineralischer Anflug, ein Ausschlag von Schwefel.

Wenn das Reduktionsbad viel Schwefel suspendiert enthält, dann wird derselbe beim Walken im Gerbfasse in das Innere des Leders gedrängt. Wenn nun das Leder auf der Glanzstossmaschine gegläntzt wird, wodurch sich die Narbenseite erhitzt, dann tritt auch gleich nach der Abkühlung der Schwefelanflug deutlich zu Tage.

Wenn an Sportschuhen, Lawn-Tennis- und Handschuhen, wobei das Oberleder zumeist natur oder weiss gefärbt ist und bei welchen zur Erzielung einer möglichst weissen Farbe Bleizucker verwendet wurde, oder Bleiweiss als Staubfarbe, die Sohle dagegen wie ja üblich chromgar erscheint, jedoch nach dem Zweibadverfahren gegerbt ist, dann wirken die Sulfide des Chromsollleders auf die Bleiverbindungen des Oberleders ein, es bildet sich ein schwarzer Anflug von Bleisulfid, der von den Berührungsstellen, also vom Rahmen nach oben sich fortpflanzt.

Saure Salze oder Säuren überhaupt, mögen sie organischer oder anorganischer Natur sein, bedingen bei gefettetem vegetabilisch oder chromgegerbtem Leder einen Ausschlag von freien Fettsäuren auf der Narbenseite, die unter Umständen als dichter weisser Anflug die Narbenseite bedecken.

Stearide, Paraffinmassen und Paraffinschuppen, welche die Oele enthalten, sind besonders bei Chromledern unliebsame Begleiter, weil auch diese bei niederen Temperaturen an die Oberfläche des Leders, bald als grauer wolkiger Fetthauch, oder als dichte schneeartige Schichte treten.

Sind die Leder mit Seifen behandelt, dann treten auch hier die etwa im Leder noch vorhandenen Säuren als die Entwickler jener narbenbedeckenden Fettsäureschichten auf, die einen weissen Anlauf bedingen.

Es kann aber auch der Fall vorkommen, dass die zur Verwendung gelangenden Oele schon freie Fettsäuren mit ungünstigem Erstarrungspunkt, aber auch freie mineralische Säuren enthalten, sei es, dass die Oele gebleicht oder sulfuriert wurden.

Ein Fetthanflug kann aber auch auftreten, wenn alle die oben angeführten Fehlerquellen nicht vorhanden sind, wenn nämlich die Häute oder Felle von Natur aus mit Fett, das ja reich an Steariden ist, durchwachsen sind.

Wie kommt es aber, dass ein chromgares oder mineralgares Leder überhaupt mehr Neigung zum Fettausschlag zeigt als ein vegetabilisch gegerbtes? Abgesehen davon, dass bei Chromleder dadurch die Möglichkeit gegeben ist, freie Fettsäuren abzuspalten, weil diese Leder leichter selbst bei sorgsamem Waschen wirksame Säuren enthalten können, bedingen gewisse physikalische und chemische Prozesse auch einen Ausschlag von Fettmassen an der Narbenseite von sonst säurefreiem Chromleder. Wenn nämlich die festen Fettmassen Stearide oder Paraffine enthalten, beispielsweise von den Oelen, womit genannte Ledersorten behandelt wurden. Der physikalische Vorgang besteht darin, dass die krystallinischen Stearide und Paraffine sich im Leder von den übrigen Fetten scheiden und bis zur Narbe dringen, und besonders dort, wo die Haarseite des Chromleders oft der Luft ausgesetzt ist, bei niederer Temperatur je nach dem Erstarrungspunkt der Fettmassen als Fettschleier

oder dichte weisse Decke erscheinen. Der Fettausschlag kann aber hier auch durch einen chemischen Prozess in vielen Fällen erklärt werden, indem bei Chrom- und Alaunleder die freien Fettsäuren allmählich auf die vorhandenen Metallgruppen einwirken und Verbindungen ergeben, die je nach der Menge und Konsistenz der Fettmassen zu unliebsamen fettigen Schattierungen oderweissem Fetтанflug auf der Narbenseite des Leders beitragen. Ausser Fettausschlägen kommen noch Schattierungen und Anläufe von Schimmelpilzen vor, die bald grau, bald schwarz, manchmal auch blutrot (bei Fichtenledern) erscheinen. Das Mikroskop wird in diesem Falle konstatieren, den Unterschied von mineralischen oder fettigen Ausschlägen angeben.

R. L.

---

### ***Purgatol. Ein neues Entkalkungsmittel.***

(„Ledertechnische Rundschau“ No. 15, technischer Teil von „Die Lederindustrie“ Jahrgang 1909.)

Purgatol vereinigt nach den Angaben der Erfinder mit der Eigenschaft, die Blössen hervorragend glatt und verfallen zu machen, wie dies nicht besser bei Taubenmist und Kleienbeize, ebensowenig wie bei Hundekot der Fall sein kann, gleichzeitig den weiteren Vorzug, die Wirkung in  $1\frac{1}{2}$ —2 Stunden auszuüben.

Die Verwendung geschieht einfach in der Weise, dass im Haspel gebeizt wird, und zwar mit  $1\frac{1}{2}$ —2 kg Purgatol auf 100 kg Blössengewicht; Temperatur 35—40° C. Eine Nachbehandlung mit irgendwelcher Säure ist nicht erforderlich.

K. C.

---

### ***Ein bewährtes Gerbverfahren für alaugare Schaf- und Lammfelle.***

(Aus „Shoe and Leather Reporter“, 11. März 1909.) (Ledertechnische Rundschau No. 13, techn. Teil von „Die Lederindustrie“, Jahrgang 1909.)

Die aus dem Kalk genommenen Felle wäscht man in warmem Wasser aus und weicht sie eine Stunde lang in einer Trommel, wobei eine Gallone Milchsäure in 35 Eimer warmen Wassers für 300 bis 400 Felle zu nehmen ist. Man spült sie dann aus, lässt abtropfen und legt sie auf gewöhnliche Weise in den Pökel ein. Schaffelle sollten entkalkt gespalten und Narben und Fleischseiten alsdann eingeweicht und gegerbt werden. Die gepökelten Felle sollten zusammengepresst und möglichst entfettet werden. Ein Verfahren, gepökelte Felle zu behandeln, ist, sie in Salzwasser durchfliessen zu lassen. Die trocknen Felle sollten dann in Naphta entfettet werden, damit sie nicht schmutzig gelb und schmierig ausfallen.

Für kleine Lammfelle löst man 1 Pfund Alaun und 1 halbes Pfund Salz pro Dutzend Felle in einem Eimer auf und walkt die Felle in dieser Brühe eine halbe Stunde lang, fügt einen Eimer Kernmehl und eine viertel Gallone Eidotter auf je zehn Dutzend kleine Felle hinzu. Dieselben lässt man dann vierzig Minuten in der Trommel laufen, trocknet sie dann und lässt sie an einem trocknen Platz sich eine Weile erholen, bevor sie zugerichtet werden.

Um die Felle zuzurichten, befeuchtet man sie, walkt sie dann mit ein wenig Mehl auf und behandelt sie dann auf dem Knieholz bzw. Stollpfahl. Wenn die Fleischseite zugerichtet werden soll, gebraucht man zum Abschleifen ein Schmirgelradwerk mit feinem Schmirgel. Wenn die Narbe zugerichtet werden soll, poliert man sie auf einem Plüschrad. Die Felle sind jetzt fertig zum Gebrauch als weisses Leder. Wenn sie farbig sein sollen, so müssen die Felle sortiert und gefärbt, getrocknet, wieder auf den Pfahl gebracht und fertig gemacht werden.

Für Felle, die in der Salzbrühe getrocknet und entfettet worden sind, benutzt man eine wie folgt hergestellte Gerbbrühe: Zwölf Pfund schwefelsaure Tonerde löst man durch Kochen in zehn Gallonen Wasser auf. Ferner stellt man eine Lösung von eineinhalb Pfund doppeltkohlensaurem Natron in einer Gallone Wasser her und giesst die Lösung langsam unter beständigem Umrühren in die Tonerde-Flüssigkeit. Einhundert Felle- oder Fleischspalte werden nun in einer Trommel mit 10 Gallonen Wasser, welches ein Pfund Glaubersalz und drei Pfund Kochsalz gelöst enthält, zwanzig Minuten gewalkt. Dann ersetzt man die Flüssigkeit durch 10 Gallonen warmes Wasser und 4 Pfund Salz, walkt 15 Minuten lang und fügt dann die Hälfte der Tonerde- und Natronflüssigkeit hinzu und lässt die Felle damit 3 Stunden im Walkfass laufen. Hierauf lässt man sie trocknen und gibt sie dann zurück in den Bottich mit acht Gallonen Wasser, lässt sie in dem Fasse zehn Minuten durchfliessen, fügt die andere Hälfte der Tonerde und Natronlösung hinzu und bewegt sie noch zwei Stunden im Fasse. Dann hängt man sie zum Trocknen auf, bringt sie auf den Pfahl und richtet zu. Sind die Felle nicht genügend weich, so schmiert man sie mit einem geeigneten Schmieröl ein, nachdem sie ungefähr eine Woche getrocknet worden sind. Man nimmt drei oder vier Pfund von dem Öl und acht Gallonen warmes Wasser für 100 Pfund trockene Felle und lässt die Felle darin 30 Minuten lang im Schmier- bzw. Walkfass laufen. Am nächsten Tage streicht man die Felle aus, gibt der Narbe einen Ueberzug von Glycerin, Wasser und Kreide und hängt sie auf zum Trocknen. Wenn sie trocken sind, befeuchtet man sie, bringt sie auf den Pfahl und legt sie glatt auf die Tafel.

Ein anderer guter Alaunprozess ist der folgende: Für 100 Pfund Felle fertig zum Gerben nimmt man 12 Gallonen Wasser und löst darin 9 Pfund Alaun, 4 Pfund Salz und 20 Pfund Mehl auf; dann fügt man 10 Pfund Eidotter hinzu und rührt die Mischung 5 Minuten um. Die Felle werden dann hierin eine Stunde gewalkt, bis sie die Gerbmasse absorbiert haben. Dann werden die Felle zum Trocknen aufgehängt, auf den Stollpfahl gebracht und fertig gemacht. Die Fleischseite sollte auf einem Schmirgelrad geglättet werden. Die Narbe erhält einen Ueberzug von Glycerin, Wasser und Kreide, bevor die Felle getrocknet sind. Vor dem Gerben muss alles Fett aus den Fellen gebracht sein. Will man Chromfelle daraus herstellen, so gerbt man sie mit einer Einbadbrühe. Das Färben und Zurichten geschieht wie bei irgend welchen Chromfellen, nur dass kein Schmierfett nötig ist, da das Eidotter der Vorgerbung die Felle weich und elastisch macht.

K. C.

Honorary Editor, Ehren-Redakteur, Rédacteur d'honneur  
Karl Schorlemmer in Worms a. Rh.

No. 369.

# Collegium.

31. VII. 1909.

## An Explanation of the Causes which conduce to „Looseness“ or „Slackness“ in sheep skins.

*Eine Erklärung der Ursachen welche das „Lose- und Lockersein“  
bei Schaffellen bewirken. — Une explication des causes qui  
produisent l'inadhérence de la fleur et la spongiosité des cuirs  
de moutons.*

By ALFRED SEYMOUR-JONES.

(Continued.)

### Looseness and the Causes.

Having explained the condition of the interior of the pelt, which is an immatured unformed gelatinous mass, in a more or less pulpy state when flayed off the animal's back, we now come to an explanation of what ensues to produce looseness. But before doing so it may be well to note that this class of pelt is not unknown among splitters, who, while not experiencing looseness, know but too well that although the split grain and flesh appear stout after splitting, nevertheless, when both are worked through into leather, the ground (or interior part) has dissolved away and a thin product ensues. The cause or causes at work here are very probably the same as in looseness. Although forced fed skins contain this so-called „woolformer“, I am of opinion that they would not produce loose skin results but for a secondary cause, viz., „putrefaction.“

Putrefaction of matter is caused by organisms of the simplest forms—the Schizomycetes. It may truly be said they are ubiquitous in the lower air strata near, on and in the earth, but absent in high altitudes, or if present are inactive, due to unsuitable conditions. They are present in earth and water. They are not killed on drying, except at temperatures which will destroy or injure the fabric or host upon which they live. They are killed by most disinfectants, and formic acid in 0.125 to 0.25 strength has proved fatal. Putrefactive bacteria derive their necessary elements from complex organic substances, such as the skin, on which they are ever present.

Water, or moisture, is essential for their growth, but deprivation does not kill them, only suspending their growth and action. They probably grow best when left undisturbed.

Sunlight is invariably fatal to all putrefactive bacteria, probably due to a process of hyper-oxidation. Weak alkaline conditions are favourable to their existence. Wherever there is putrefaction these organisms are present in vast numbers. Their action is to liquefy the nutrient gelatine or gelatinous skin which we will call the „host.“

The chemical changes in a putrefying body or host are most complex, and need not be dilated upon here, but the foregoing brief notes on putrefaction are necessary in order to explain what follows.

#### Action of Putrefactive Bacteria.

When an animal is killed and its skin flayed, the saprophytic or putrefactive bacteria, which feed on dead matter, come into their own. The white corpuscles, or phagocytes, of the blood, which in life are the deadly enemies of all putrefactive bacteria, cease to live, and the army of saprophites devour the phagocytes. If the conditions of the host (skin) are favorable the bacteria get to work, but usually the butcher suspends their activity (temporarily) by coating the flesh with salt, which extracts the moisture, without which the organisms cannot operate. Sometimes salt is not employed, but the skin is dried, in which case developments are but suspended. If the skins are untreated, then their life operations are in proportion to the atmospheric conditions as to temperature and moisture. If cold, retardation, if hot, acceleration ensues, vide stale skins.

Wool skins are usually promptly immersed in water by the fellmonger when received, which water, if fresh and cold (as it should be), will retard their development temporarily. It is a *sine qua non* for all fellmongers to have an unlimited supply of fresh (unpolluted) cold water. Without this the difficulties we are discussing will be proportionately increased.

Wool skins are still by many fellmongers de-wooled by painting milk of lime on the flesh side, and it is commonly supposed that the depilation is due to the lime and its action on the wool roots. This is not strictly true. If a wool skin is carefully sterilised to kill all organisms, and the milk of lime is likewise so treated and then applied in the ordinary way, no wool will be released, however long they may be subjected to the treatment. The de-wooling is caused solely by the action of putrefactive bacteria. Of this fact, I believe, no doubt longer remains, and this has been proved by scientists in various ways. In practice we have the operation of sweating wool skins which is solely „putrefactive bacteria“ in action.

Dr. Thuau, of Paris, has demonstrated that hides may be unhaired after seven days, if they are immersed in an extremely weak liquor, containing an inorganic acid like sulphurous; in which case the epidermis is preserved, like-wise the flesh side of the hide; nevertheless, the bacteria which exist and live around the hair roots dissolve or digest the entire hair root, so that in course of a week the hair strips off in a sheet with the hair bases protruding through the undisturbed epidermis.

#### Action of Sulphide of Sodium and Lime.

There is also a chemical means of depilation, namely, by the use of sulphide of sodium. This chemical has the property of destroying all hair, wool, and such keratin matter as horns, hoofs, nails, &c. It does not rely upon putrefactive bacterial action, although I am not aware that it is fatal to them. When lime alone is used, its action is to swell the pelt and so open it up for the bacterial operations; as I have already stated, weak alkaline conditions are favourable to their existence, and as the moisture from the lime is absorbed

by the pelt the nutrient gelatine is ripe for the organisms to proceed to work, which they do along the lines of least resistance. Their habitat is at the base of the hair and adjacent to the hair bulb, which being close at hand, they attack first and so loosen the wool, at same time dissolving the mucuous layer immediately below the epidermis and above the dermis, and so spreading themselves over the entire grain of the skin, causing the slimy feel so well known to wool pullers.

An army of putrefactive bacteria remains at the base of the hair sheaths; these will force their way into the soft interior, and the pulpy mass of the so-called „woolformer“ — again along the line of resistance — and provided conditions are favourable, will create the „looseness“ or „lackness“ we wish to describe. In a new lime liquor it would take many days, if not weeks, to perform this alone, but I find in many fellmonger's yards a disposition to suppose all is well because they say „We have no complaints“, and so they go on in blissful ignorance of the interior changes which have taken place in the skin.

The common practice is to throw the fellmongered pelts into an old lime, which they claim is a weak one. Some yards clean the lime pits out after each lot of pelts have been through, others after a few lots have been through, others every six to 12 months, and in one case I was told they never remember cleaning out the limes, but they were freshened up from time to time!

Here we have cases, and they are but too numerous, where fellmongers, not through carelessness, but through want of knowledge, keep old limes for storing up their pelts pending sale; the pulled pelts, simply swarming with putrefactive bacteria, are thrown into pits already surcharged with putrefactive life from previous lots of pelts; these organisms fasten on to the fresh stock, and add to the army of bacteria within the skin, and as all the conditions are favourable, the soft pulpy mass in the interior is attacked with rapidity, some remaining within, to be worked out later by the buyer, and some dissolve out into the fellmonger's lime liquors.

#### Effect of Chemical Tests on Fellmonger's Limes.

The pelts above described carry the germs into the leather manufacturer's yard, and he goes on with his limeyard work in blissful ignorance of the mischief he is unconsciously importing. I have applied the ordinary control tests for soluble hide substance in many fellmongeries. The test is the well-known one of plunging up the lime pits, drawing off a sample of the liquor, which is filtered until 50 cc. is obtained, to which a drop or two of phenolphthalein is added as indicator. Then add a few drops of 33 1/3 per cent. strength acetic acid until the red colour has disappeared, when the tube is filled with 50 cc. of clear super saturated solution of salt. The whole is slightly shaken and allowed to stand for an hour. The dissolved hide substance is at once thrown out in a flocculent mass, which gradually rises in the tube. At the end of an hour the mass, of dissolved hide substance will occupy so many cc. of the tube, which I always call „degrees“ for sake of convenience. This method is not strictly scientific, but is valuable for works control, and any workman can prepare it.

In applying this test in different yards it tells its own tale. In the yard where the pits had an annual cleaning the volume of dissolved hide substance stood solid at the end of an hour. In cases where they were changed every six months I obtained a reading, varying, according to quantity of pelts passed through, from 70 degs. to 98 degs. of dissolved hide substance; and to go to the other extreme, in yards where the pelts are washed in clear running water (after depilation), to remove as much putrefactive bacteria as possible, and are then put into a new weak lime, the reading after two hours' wait was scarcely 2 degs. And from those yards I am not aware there is any cause for complaint of „looseness“ or loss of hide substance after splitting. In one case we have putrefactive germ-laden pelts plunged into heavily putrefactive germ-laden pits. Here the organisms work along the line of least resistance and dissolving the soft interior first, with the natural consequence of looseness, due to loss of hide substance.

#### Effect of Cleanliness on Pelts.

On the other hand, where cleanliness is pursued, it is found to be next to „godliness,“ even in a fellmongery, and looseness disappears. Finally, it is said a lime must have had pelts through to mellow it before it can be called a weak lime. This is not so. Lime is only limitedly soluble; that is, unlike most substances, say, sugar or salt, which may be added and added to water until crystallises, lime goes very limitedly into solution, and it matters not how much solid lime is at the bottom of the pit, the saturated solution of lime water for all practical purposes does not vary. To make a weak lime is simple, and can be accomplished by reducing the quantity of lime to a given point. A fellmonger's lime liquor should not have a lime deposit on bottom of pit. Lime dirt excepted.

The shorter the time pelts are kept in any class of lime liquor in a fellmonger's yard the better for the buyer.

#### Important Conclusions arrived at.

I trust my readers will have been able to follow the somewhat disjointed line of argument and thought. The conclusions I draw are that looseness is produced by the following causes in their line of order: —

Cross breeding.

Artificial feeding.

Slaughter before pelts have had time to mature.

Putrefactive organisms conveyed by pelts into lime liquors.

Lack of cleanliness in limeyard.

Too old lime liquors.

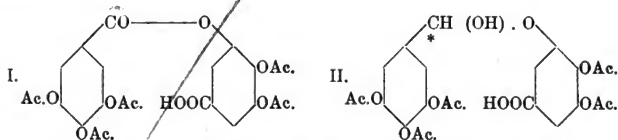
In conclusion, I wish to explain the cause of the nodules referred to earlier in this paper. These nodules occur nearly always in immature but large-sized lamb skins. The skin, through being forced in feeding during life, has not had time to rid itself of the ribby character which is common to all lambs. Down each side or belly the ribbiness runs, forming a hard and soft strip of pelt running alternately. The nodules occur in the soft places only, and it is my opinion as these soft portions afford the best feeding ground for the bacteria to feed and germinate, they are the cause of the nodules which become filled with hard stearine fats during the act of hydraulic pressing the skins to remove the grease. All these noduled skins are more or less loose.

## Zur Konstitutionsfrage des Tannins.

(V. Mitteilung)<sup>1)</sup> 2).*Contribution to the question of the constitution of Tannin.**Contribution à la question de la constitution des tannins.*

Von M. NIERENSTEIN.

Wie schon früher in den „Berichten d. Deutsch. Chem. Ges.“ mitgeteilt, lässt sich Pentaacetyl-tannin (I.) (Schmp. 203—206 °) zu Pentaacetyl-leukotannin (II.) (Schmp. 166 °), dem zweiten Bestandteil des Tannin-Gemenges, reduzieren und dieses sich wiederum mittels Acetylchlorid in Pyridin zu Hexaacetyl-leukotannin (Schmp. 157—159 °) weiteracetylieren.



Eine weitere Untersuchung des Acetylleukotannins — es wurden das durch Reduktion und auch das in dem Tannin-Gemenge natürlich vorkommende Produkt getrennt bearbeitet — ergab Folgendes: 1. Bei der Verseifung des Acetylleukotannins mit verdünnter Schwefelsäure entstehen Gallusaldehyd und Gallussäure; der Aldehyd wurde durch vorhergehendes Methylieren als Trimethylgallusaldehyd identifiziert und stimmte in allen seinen Eigenschaften mit dem von Mauthner synthetisch erhaltenen Trimethylderivat überein. 2. Oxydiert man Acetylleukotannin in essigsaurer Lösung mit Kaliumpersulfat und verdünnter Schwefelsäure, so bildet sich ein tiefrotes Pulver, das bei der Zinkstaub-Destillation Naphthalin liefert und Verbrennungswerte gibt, die auf einen höheren Kohlenstoffgehalt als Purpurogallin und Purpurogallincarbonsäure, denen bekanntlich der Naphthalinkern zugrunde liegt, schliessen lassen. Um so den eventuellen genetischen Zusammenhang mit denselben anzudeuten, wird für dieses Oxydationsprodukt des Leukotannins — Tannin gibt bekanntlich unter denselben Bedingungen Ellagsäure — der Name Purpurotannin vorgeschlagen. Neben dem Purpurotannin entsteht auch, und zwar in kleiner Menge, Ellagsäure, die wahrscheinlich der Gallussäure entstammt. Die Bildung von Naphthalin bei der Zinkstaub-Destillation ist um so mehr auffallend, als ich<sup>3)</sup> aus Rufiquebrachosäure und dem Phlobaphen der Quebrachgerbsäure seinerzeit Anthracen erhalten habe, so dass wir bei der Oxydation von Leukotannin das Zustandekommen eines Tannin-Phlobaphens nicht annehmen können, wie sehr auch dieses erwünscht sein dürfte, da wir so die beiden Gerbstoffklassen, d. h. die Pyrocatechol-Reihe, die bekanntlich die „Blume“

<sup>1)</sup> Nach gütigst vom Verfasser eingesandtem Sonderabdruck aus den *Berichten der Deutschen Chemischen Gesellschaft*, Jahrgang 42 (1909), S. 1122.

<sup>2)</sup> *Berichte d. Deutsch. Chem. Ges.* 38, 3641 (1905); 40, 917 (1907); 41, 77 und 3015 (1908); vergl. auch *Chem.-Ztg.* 31, II, No. 72 (1907) und 34, No. 15 (1909), und *Collegium* 1907, S. 143 und 190; 1908, S. 58 und 502.

<sup>3)</sup> *Berichte d. Deutsch. Chem. Ges.* 40, 4675 (1907), und *Collegium* 1908, S. 22.



resp. Ellagsäure bildet, und die Pyrocatecholgerbstoffe, die das Gerberrot resp. Phlobaphen liefern, überbrückt hätten.

3. Oxydiert man wiederum Acetylleukotannin in wässriger Lösung bei Anwesenheit von verdünnter Schwefelsäure mit Kaliumpermanganat, so erhält man Trioxy-glutarsäure, was auf eine zusammenhängende, drei Hydroxyle enthaltende Kohlenstoffkette, wie sie dem Leukotannin zugrunde liegt, in diesem schliessen lässt. Diese wie auch die schon früher in den „Berichten d. Deutsch. Chem. Ges.“ mitgeteilten Erfahrungen mit dem Handelstannin, dem Tannin (Digallussäure) und dem Leukotannin machen es daher sehr wahrscheinlich, dass wir es im Tannin-Gemenge (Handelstannin) mit zwei, zwar nahe verwandten Produkten zu tun haben, und dass diese allem Anscheine nach als Digallussäure (3-Galloylestergallussäure) und Leukotannin (3- $\alpha$ -Oxygallyl-äther-gallussäure) aufzufassen sind<sup>1)</sup>.

#### Experimenteller Teil.

Das Leukotannin wurde als Acetylleukotannin, wie schon früher beschrieben, isoliert. 850 g Tanninum levissimum pur. Schering gaben 42 g Acetylleukotannin. Ausserdem wurden noch 500 g Acetyltannin auf dieses verarbeitet und so weitere 62 g Acetylleukotannin gewonnen. Da die beiden Produkte getrennt untersucht wurden, so werde ich das durch Reduktion gewonnene als Acetylleukotannin „R“ bezeichnen.

#### Verseifung des Acetyl-leukotannins.

10 g Acetylleukotannin „R“ wurden in 300 ccm Wasser mit 10 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Schwefelsäure 3 Std. am Rückflusskühler auf dem Drahtnetze gekocht, nach dem Abkühlen mit einer 10-prozentigen Natriumcarbonatlösung unter Einleiten von Kohlensäure digeriert und hierauf scharf aufgekocht, wobei sich eine harzige Masse an den Wänden des Glasgefässes beim Abkühlen ausscheidet. Dieses erstarrt mit Ligroin verrieben und löst sich in Alkali. Die zähe Masse (ungefähr 2 g) wird in 50 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. alkoholischem Kali gelöst und mit Dimethylsulfat (im Ueberschuss 2.8 g) versetzt, wobei unter lebhaftem Aufschäumen Methylierung stattfindet. Nach dem Verdampfen des Alkohols wird der Rückstand mit Aether heiss ausgezogen und mit wenig (2—3 ccm)  $\frac{1}{10}$ -n. Kalilauge geschüttelt. Die über Natriumsulfat getrocknete Aetherlösung gibt nach dem Verdampfen derselben aus Ligroin unter Zuhilfenahme von Tierkohle Trimethyl-gallusaldehyd. Farblose Blättchen, die bei 72—74° schmelzen (Mauthner<sup>2)</sup> 74—75°, Semmler<sup>3)</sup> 75°). Ausbeute 1.2 g.

$C_{10}H_{12}O_4$ . Ber. C 61.22, H 6.12.

Gef. „ 61.14, „ 6.31.

<sup>1)</sup> Dank der grossen Liebenswürdigkeit des Hrn. Prof. P. Jacobson, an den ich mich um Rat wandte und dem ich hier nochmals meinen besten Dank ausdrücken möchte, habe ich diese rationellen Bezeichnungen für die beiden Komponenten gewählt. 3-Galloylestergallussäure trägt den möglichen Isomeriefällen besser Rechnung als Galloyl-gallussäure (vergl. E. Fischer, Berichte d. Deutsch. Chem. Ges. 41, 2876 [1908]). In der Bezeichnung für Leukotannin, das Halbacetal aus Gallusaldehyd und Gallussäure, ist „ $\alpha$ -Oxygallyl“ für das Radikal  $(OH)_2C_2H_3.OH(OH)$  gewählt, das sich vom „Gallyl“  $(OH)_2C_2H_3.CH_2$  ableiten lässt (vergl. E. Fischer, l. c.). —

<sup>2)</sup> Berichte d. Deutsch. Chem. Ges. 41, 920 (1908).

<sup>3)</sup> Berichte d. Deutsch. Chem. Ges. 41, 1912 (1908).

Das *p*-Nitrophenylhydrazon wurde nach Mauthner dargestellt. Rote, bei 203—204° (Mauthner 201—202°) schmelzende Nadeln.

$C_{16}H_{17}O_5N_3$ . Ber. C 57.83, H 5.42, N 12.65.

Gef. „ 57.74, „ 5.84, „ 12.61.

Das Semicarbazon (nach Mauthner und Semmler) bildet farblose, grünlich fluoreszierende Schuppen, die bei 220—222° schmelzen. (Mauthner 219—222°, Semmler 218°).

$C_{11}H_{15}O_4N_3$ . Ber. C 52.38, H 5.95, N 16.66.

Gef. „ 52.24, „ 6.04, „ 15.92, 16.72.

Die beim Verseifen des Acetylleukotannins erhaltene Natriumcarbonatlösung gibt nach dem Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure und Extrahieren mit Aether einen Rückstand, der von Alkohol umkrystallisiert, aus Gallussäure besteht. Kleine, farblose Nadelchen, die bei 238—240° schmelzen und alle Reaktionen für Gallussäure geben (Rufigallussäure, Rotfärbung mit Kaliumcyanid usw.).

$C_7H_6O_5$ . Ber. C 49.41, H 3.53.

Gef. „ 49.14, „ 4.06.

Der Vollständigkeit wegen wurden noch 10 g Acetylleukotannin, also das direkt aus dem Gemenge gewonnene Leukotannin unter denselben Bedingungen verarbeitet. Sie ergaben:

1. Trimethyl-gallusaldehyd, Schmp. 73—74°.

$C_{10}H_{12}O_4$ . Ber. C 61.22, H 6.12.

Gef. „ 61.36, „ 6.34.

Zur weiteren Identifizierung wurde noch das Semicarbazon dargestellt. Schmp. 219—220°.

$C_{11}H_{15}O_4N_3$ . Ber. C 52.38, H 5.95, N 16.66.

Gef. „ 52.12, „ 6.08, „ 16.64.

2. Gallussäure, Schmp. 239—240°.

$C_7H_6O_5$ . Ber. C 49.41, H 3.53.

Gef. „ 49.52, „ 3.74.

#### Oxydation des Acetyl-leukotannins mit Kaliumpersulfat und Schwefelsäure.

25 g Acetylleukotannin „R“ und auch weitere 25 g Acetylleukotannin werden in 250 ccm 40-prozentiger Essigsäure gelöst, mit je 15 g Kaliumpersulfat versetzt und lebhaft gekocht. Hierauf fügt man 5 ccm konzentrierter Schwefelsäure hinzu und kocht während weiterer 25 Minuten. Das Reaktionsprodukt wird in 2 l Wasser geschüttet und über Nacht stehen gelassen. Es scheidet sich hierbei ein rotes, sandiges Pulver ab, das in den gewöhnlichen Lösungsmitteln fast unlöslich ist. Mit viel Pyridin extrahiert, lieferte es bei starkem Einengen der Pyridinlösung Ellagsäure. Die Totalausbeute von 50 g Acetylleukotannin war 2.4 g Ellagsäure.

$C_{14}H_6O_8$ . Ber. C 55.62, H 1.98.

Gef. „ 55.74. „ 2.14.

Versuche, den von der Ellagsäure befreiten Rückstand zu krystallisieren, sind bisher fehlgeschlagen. Das dabei erhaltene Produkt bildet ein tiefrotes, amorphes Pulver, das in Alkali löslich ist und beim Ansäuern wiederum rot

ausfällt. Wie schon oben angeführt, soll dieses einstweilen als Purpurotannin bezeichnet werden. Die weitere Untersuchung desselbe behalte ich mir vor.

Purpurogallincarbonsäure <sup>1)</sup>	$C_{12}H_8O_7$ .	Ber. C 54.54,	H 3.02.
Purpurogallin	$C_{11}H_8O_5$ .	„ „ 66.00,	„ 4.00.
		Gef. „ 69,14, 70.04,	„ 2.84, 2.67.

Unterwirft man das Purpurotannin der Zinkstaubdestillation, so erhält man Naphthalin <sup>2)</sup> in ziemlich guter Ausbeute. Schöne Schuppen aus heissem Alkohol vom Schmp. 79.5°, die das für Naphthalin charakteristische Pikrat (Schmp. 150°) liefern.

$C_{10}H_8$ .	Ber. C 93.75,	H 6.25
	Gef. „ 94.52, 94.02,	„ 6.32, 6.12.

#### Oxydation des Acetyl-leukotannins mit Kaliumpermanganat in saurer Lösung.

Je 15 g Acetylleukotannin „R“ und Acetylleukotannin werden in 250 ccm Wasser suspendiert und mit 10 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Schwefelsäure auf dem Wasserbade erwärmt. 500 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Kaliumpermanganat werden in 50-ccm-Portionen alle 2—3 Stunden hinzugefügt. Die Lösung wird filtriert und mit Aether extrahiert. Nach dem Verdampfen des Aethers bleibt die Trioxy-glutarsäure zurück. Schöne Tafeln aus Aceton, die bei 150° schmelzen E. Fischer 152°).

$C_5H_8O_7$ .	Ber. C 33.33, H 4.44.
	Gef. „ 33.42, „ 4.72.

Mit Natriumamalgam reduziert, bildet sie glatt Glutarsäure. Kleine, monokline Täfelchen aus Alkohol und Chloroform, die bei 97—98° schmelzen.

$C_5H_8O_4$ .	Ber. C 45.45, H 6.06.
	Gef. „ 45.41, „ 6.12.

Die Arbeit wird fortgesetzt.

Liverpool. Runcorn Research Laboratories School of Tropical Medicine.

Extracts from	Auszüge aus anderen	Extraits
other Journals:	Zeitschriften:	d'autres journaux:

#### *Note on the gelatine-hematin method of acid determination.*

W. K. Alsop. (J. Amer. Leather Chem. Assoc. 1909. 4. 173—175.)

The author gives a table of results obtained by the gelatine-hematin method of acid determination in tannery liquors, which is at present under investigation by the american leather chemists. The determinations were made on liquors from 23 different tanneries. It is shown that when the liquors are distilled and the volatile acid estimated in the distillate and the nonvolatile in the residue, results are obtained closely agreeing with those obtained for total acidity in the original sample. Good agreement is also shown, between results obtained from liquors made by mixing 5 or 6 samples in equal volumes, and those obtained in routine work, representing the amount of acid shown, by averaging that found in the individual samples. S. H.

<sup>1)</sup> Vergl. A. G. Perkin und F. M. Perkin, Journ. Chem. Soc. 93, 1186 (1908).

<sup>2)</sup> Ueber das Entstehen von Naphthalin aus Purpurogallin vergl. A. G. Perkin und Steven, Journ. Chem. Soc. 91, 862 (1906).

No. 370.

# Collegium.

7. VIII. 1909.

## Le Tannin de l'écorce d'Eucalyptus occidentalis (écorce de Mallet).<sup>1)</sup>

*The tannin of the bark of Eucalyptus occidentalis (Mallet bark).*  
*Der Gerbstoff der Rinde von Eucalyptus occidentalis (Malletrinde).*

Par J. DEKKER.

Mémoire couronné par la Société hollandaise des Sciences à Harlem.

### INTRODUCTION.

La proposition, en 1906, d'une question de concours relative au tannin n'est pas la première preuve de l'intérêt que la Société hollandaise des Sciences porte en cette matière. Déjà dans le tome 19 (1831) des *Natuurkundige Verhandelungen* de cette société, on trouve une étude très étendue, et certainement fort importante pour cette époque, du tannin de la noix de galle, faite par A. W. Buchner<sup>2)</sup>. En comparant les deux questions, proposées en 1830 et en 1906, on remarque immédiatement une différence importante, caractéristique pour les époques où elles ont été posées. En effet, la question posée il y a près de quatre-vingts ans prouve qu'à cette époque on n'était pas encore convaincu d'une différence entre les tannins extraits de diverses plantes, et on reconnaît à la dernière partie de la question qu'elle a été posée à une époque où l'on voyait paraître de divers côtés des rapports sur ce qu'on appelait des „tannins artificiels.“

A présent, en 1906, on demande une étude plus simple en apparence, rien que l'analyse d'un ou plusieurs tannins. Je dis en apparence, car, en

<sup>1)</sup> Extrait des *Archives Néerlandaises des Sciences Exactes et Naturelles*. Série II, Tome XIV, p. 50. (1909.) Le tiré à part a été envoyé par la bonté de l'auteur.

<sup>2)</sup> A. W. Buchner, *Verhandeling over de Looistoffe*. *Natuurkundige Verhandelungen der Hollandsche Maatschappij van Wetenschappen te Haarlem*, tome 19, pp. 1 à 236.

Cette publication était la réponse couronnée à la question de concours: „La matière que l'on appelle tannin, et que l'on tire de diverses substances obtenues par culture, est-elle un constituant particulier de la plante, ou bien a-t-on donné ce nom à divers corps, extraits de plantes, et qui ont en commun la propriété d'être astringents et de pouvoir servir au tannage?“

Comment peut-on obtenir au plus pur les tannins des diverses plantes qui les contiennent, et par quels moyens peut-on reconnaître qu'ils ne contiennent pas d'impuretés et qu'ils sont parfaitement identiques?

Quel est le moyen le plus pratique de produire des tannins, en traitant par des acides l'indigo ou d'autres substances obtenues par culture, et en quoi ce tannin artificiel se distingue-t-il du tannin naturel? Ces tannins ne seraient-ils pas des substances complexes de même nature? Et si un examen plus approfondi conduit à une connaissance plus parfaite des divers tannins, quelle utilité cette connaissance pourra-t-elle avoir, tant pour les divers arts et métiers que pour l'usage qu'on en fait en médecine?“

dehors des matières albuminoïdes, il n'y a peut-être pas d'autre groupe de corps organiques aussi difficile à étudier que ces substances amorphes de nature phénolique. Si la lecture des recherches antérieures, relatives au tannin, est d'un côté fort peu encourageante, vu notamment les résultats que chacune de ces recherches a fournis, elle engage de l'autre côté précisément à reprendre ces recherches et à élargir nos idées concernant ces substances. En voyant comment les autrichiens Etti, Rochleder et Hlasiwetz, apparemment sous l'influence des résultats obtenus par ce dernier et ses élèves, en appliquant la méthode de la fusion potassique, attribuèrent une trop grande importance aux produits de destruction obtenus de cette façon, puisque leurs méthodes de préparation ne fournissaient que des tannins impurs, et comment Trimble et d'autres encore ne se basaient que sur les teneurs en C et H pour distinguer les divers tannins, on peut avoir l'espoir d'éclaircir ce petit coin encore bien obscur de la science, par l'application de tous les moyens que nous offre la chimie moderne. Mais on pouvait prévoir que cette obscurité ne se changerait pas tout d'un coup en pleine lumière; pour faire cette étude il fallait rassembler une grande quantité de matériaux nouveaux, et combien il est difficile de se les procurer, c'est ce que je reconnus dans le cours de mes recherches.

Comme matière d'analyse sur laquelle devait porter mon étude des tannins, j'ai choisi l'écorce d'*Eucalyptus occidentalis* Endl., parce que cette matière, importée en Europe en 1904, devint rapidement d'un usage très répandu dans les tanneries. Mais une raison prépondérante était celle-ci, que nos connaissances relatives à ces tannins d'écorce donnant du rouge (comme celui d'*Eucalyptus*) sont moins étendues que celles concernant p. ex. le tannin proprement dit, alors que c'est précisément le premier groupe qui est le plus employé et aussi le plus répandu dans le règne végétal. Au moment où j'entrepris mon étude, on ne savait encore rien de la composition chimique de ce tannin; depuis a paru une note de Strauss et Gschwendner.

Mais, avant de passer à la description du tannin d'*Eucalyptus*, je désirerais rappeler brièvement le genre et l'espèce auxquelles appartiennent la plante mère.

#### Caractères systématiques de la plante.

Le vaste genre *Eucalyptus* forme avec *Angophora* un singulier complexe dans la famille des Myrtacées; les deux genres sont réunis en un même groupe, celui des Eucalyptinées. *Eucalyptus* se distingue d'*Angophora* par ce caractère que les pétales sont soudés et tombent en entier. Les espèces d'*Eucalyptus* sont des arbres ou des arbustes, indigènes de l'Australie et particulièrement des Nouvelles Galles du Sud. En dehors de ce domaine on cite *E. papuana* F. v. M. en Nouvelle Guinée et *E. deglupta* Bl. à Célèbes et à Céram. On trouve une description très développée de ce grand genre dans l'ouvrage de F. v. Mueller: *Eucalyptographia, a descriptive atlas of the Eucalypts of Australia and the adjoining islands*; Melbourne, 1879—1884. D'autres renseignements sont donnés e. a. dans C. Joly: *Note sur les Eucalypts géants de l'Australie*, Paris, 1885; H. Dingler: *Die Eucalypten Australiens*, Deutsche Rundschau für Geographie und Statistik, 1881; et Engler u. Prantl: *Natürl. Pflanzenfam.*, III, 7, p. 89.

L'espèce en question, *Eucalyptus occidentalis* Endl., a été décrite par Endlicher dans Huegel: *Enumeratio plantarum Novae Hollandiae*

austror-occidentalis, 49 (1837); Schauer et Lehmann: Plantae Preissianae I, 128; v. Mueller: Fragmenta phytographiae Australiae, II, 39; Benth, Flora Australiensis, III, 235; et v. Mueller: Eucalyptographia, dec. 6, n°. 3. On trouve dans le dernier ouvrage une bonne image de la plante.

Dans sa classification des espèces d'Eucalyptus d'après la forme des étamines, Mueller a donné à Eucalyptus occidentalis une place parmi les „orthanthérées“, caractérisées par des anthères ovales, dont la longueur est nettement plus grande que la largeur, et qui sont déhiscentes par des fentes à peu près parallèles. Voici la traduction de la description que v. Mueller donne de l'espèce: „The flat-topped Yate. — Un arbre élevé (80 à 120 pieds anglais). Feuilles disséminées, de forme ovale ou plutôt lancéolées et courbées en croissant, épaisses et colorées de même façon des deux côtés. Les nervures latérales ne sont pas proéminentes, sont peu rapprochées et vont en s'écartant légèrement; la nervure marginale est plus ou moins éloignée du bord. Les points oléagineux sont difficilement visibles. Les inflorescences sont portées par des tiges comprimées et parfois étalées, sont axillaires ou latérales, le plus souvent isolées, quelquefois réunies en petit nombre et terminales. Elles se composent de 3 à 12 fleurs; les pétioles floraux sont anguleux, de même longueur à peu près que le tube du calice ou plus courts; le petit bonnet (pétales soudées) cylindro-conique est environ deux fois plus long que le calice en forme de cloche renversée. Les étamines sont toutes fertiles; les filets sont jaunâtres, dressés et assez rigides aussi longtemps qu'ils ne sont pas mûrs; les anthères sont ellipsoïdales, déhiscentes par fentes longitudinales. Le style a à peu près la même longueur que les étamines; le stigmate est légèrement élargi. La forme des fruits ressemble à celle d'une poire coupée ou d'une cloche; le nombre des carpelles est de 4 (rarement 3 ou 5). Le fruit n'est pas nettement anguleux, mais quelque peu rayé. Le bord du fruit est proéminent et assez étroit; les valves à moitié proéminentes, en poinçon, libres. Les graines n'ont pas d'appendice; beaucoup de graines stériles, très étroites mais pas particulièrement petites.“

Le plante doit l'indication de „flat-topped“ à son aspect; le tronc s'élève parfois verticalement avec des branches dressées, de sorte que le feuillage s'étale en un plan au sommet. Mais généralement cette plante se présente comme arbuste. v. Mueller reconnut que cette espèce est fort variable, au point même qu'on a donné autrefois à diverses variétés des noms d'espèces, p. ex. E. spathulata Hook. et E. macandra F. v. M. (La variabilité des espèces d'Eucalyptus qui sont des arbustes est parfois si forte, que v. M. a exprimé l'opinion qu'un examen comparatif approfondi réduirait considérablement le nombre d'espèces de ce genre).

Ecorce de mallet (Malletbark). — L'écorce d'Eucalyptus occidentalis est actuellement exportée, comme une matière excellente pour le tannage, de l'Australie vers l'Europe, où elle paraît au marché sous le nom de „mallet“. Une description macro- et microscopique de cette écorce a été donnée dans notre pays par van der Weerd<sup>1)</sup>. A cette description (accompagnée d'images représentant la structure anatomique) j'emprunte les détails suivants: Le produit commercial consiste généralement en des fragments de diverses grosseurs, peu

<sup>1)</sup> Pharmaceutisch Weekblad v. Nederland, 1906, p. 322.

volumineux (c. à d. spécifiquement lourds). Extérieurement ces fragments sont souvent recouverts d'une couche subéreuse assez lisse, à fines rides longitudinales, de couleur grisbrun, assez facile à détacher. La face interne est un peu plus sombre, et également ridée longitudinalement. Le tissu interne est d'un brun jaunâtre pâle. La cassure est nette et granuleuse, et fibreuse pour les couches centrales. Dans les fragments un peu gros on voit un anneau de sécrétions de „kino“ parallèlement à la surface. A la loupe on reconnaît, en section transversale, des stries transversales et longitudinales, régulières, indiquant la structure de l'écorce secondaire. Au sujet de la constitution anatomique, il y a à remarquer qu'en général l'écorce primaire ne s'observe plus. Dans l'écorce secondaire on trouve des rayons médullaires formés d'une seule cellule en épaisseur et de 8 à 10 en hauteur; puis des faisceaux corticaux régulièrement disposés, souvent enveloppés de fibres cristallines contenant des prismes et parfois des mûcles d'oxalate de calcium.

Rappelons encore que peu de temps après son introduction en Europe l'écorce de mallet fut décrit par Eitner<sup>1)</sup>, comme provenant de l'Oléacée *Jasminum Sambac*. Mais c'était là une erreur grossière, provenant de ce qu'on avait mis le nom de ce produit australien en rapport avec le nom javanais („melati“) de cette espèce de jasmin.

#### Tannins des Myrtacées.

Bien que beaucoup de genres de la famille des myrtacées contiennent du tannin, et que les espèces d'*Eucalyptus* appartiennent aux plantes les plus astringentes du monde, donc les plus riches en tannin, nous savons encore peu de chose des caractères chimiques des tannins des myrtacées. Le tannin de *Caryophyllus* (clous de girofle) fut isolé en 1895 par Peabody<sup>2)</sup>, qui trouva que sa composition est la même que celle du tannin de la noix de galle. Dans la note de Heckel et Schlagdenhauffen<sup>3)</sup>, relative à ce qu'on appelle la résine tennique de *Spermolepis*, on trouve quelques renseignements sur la nature de ce tannin. Le genre *Eucalyptus* lui-même a fourni deux substances végétales particulières, qui sont probablement connexes au tannin. Maiden et Smith<sup>4)</sup> isolèrent notamment du kino d'*E. hemiphloia* deux substances cristallines, l'eudesmine et l'aromadendrine. Toutes deux s'obtiennent par extraction par l'éther de poudre de kino humectée d'eau. Le résidu éthéré contient alors des cristaux d'eudesmine  $C^{26}H^{30}O^6$ , fondant à 99°. La partie résineuse de l'extrait d'éther fut également obtenue dans l'état cristallin en la secouant avec de l'éther; c'est l'aromadendrine  $C^{30}H^{36}O^{12}$ , dont le point de fusion est 216°. Ces deux substances offrent certains rapports avec la catéchine. L'aromadendrine fournit p. ex., par fusion potassique, de la phloroglucine et de l'acide protocatéchique. Dans *E. calophylla* et *Angophora lanceolata* on trouve des substances analogues. Strauss et Gschwendner<sup>5)</sup> isolèrent le tannin du mallet. La combustion du produit obtenu fournit 58,5% et 58,01% C et 5,69% et 5,57% H, d'où ils déduisirent la composition empirique  $C^{41}H^{50}O^{20}$ .

<sup>1)</sup> Der Gerber, 1904, p. 346.

<sup>2)</sup> The tannin of cloves. Amer. Journ. of Pharm., 1895, p. 300.

<sup>3)</sup> Comptes rendus, 114, 1291.

<sup>4)</sup> Proceed. Roy. Soc. N. S. W. 1895.

<sup>5)</sup> Zeitschr. f. angew. Chem., 19, p. 1121; Collegium, 1906, p. 257.

Ce tannin présentait quelque conformité de caractères avec un tannin dit de québracho, mais provenant d'Acacia Cebil, que ces auteurs avaient décrit tout au long. — L'extrait aqueux d'écorce de mallet présente, suivant Mann et Cowles<sup>1)</sup>, les réactions qualitatives suivantes:

Réactifs	Mallet ordinaire	„Silver mallet“	„Black mallet“
ébullition avec un égal volume d'ac. sulf. 1:9	pas de précipité, trouble après refroid.	précipité faible, plus abond. a. refroid.	fort peu de précipité, plus abond. a. refroid.
eau de brome . . . . .	précipité assez abond.	précipité abondant	précipité abondant
Fe Cl <sup>3</sup> dilué . . . . .	„ vert foncé	précipité abondant, vert-brunâtre	précipité peu abond., vert-brunâtre
Fe Cl <sup>3</sup> dil. avec NH <sup>3</sup> .	„ rouge-brun abondant	rouge-brun	précipité abondant rouge-brun
émétique . . . . .	pas de précipité	pas de précipité	pas de précipité
id. avec NH <sup>4</sup> Cl. . . . .	précipité floconneux, blanc	précipité blanc	précipité rouge-pâle
sulfate de cuivre. . . . .	précipité vert-pâle	précipité légèrement coloré	précipité peu abond.
sulf. d. cuivre avec NH <sup>3</sup>	coloration verdâtre; faible précipité	précipité brun sale	coloration vert-brun, précipité
eau de chaux . . . . .	précipité faible, brun clair	précipité assez abondant, rouge-brun	précipité assez abondant, rouge-brun
une goutte d'extrait dans de l'ac. sulf. conc.	rouge de vin à l'endroit du contact	rouge de vin	rouge de vin
alun de fer . . . . .	coloration vert-foncé et précipité	précipité abondant noir-verdâtre	coloration noir-verdâtre; précipité
molybdate d'ammonium dans l'acide nitrique	pas de précipité; la coloration devient plus pâle	précipité abondant brun clair	pas de précipité.

Le silver mallet et le black mallet sont des écorces de diverses variétés d'Eucalyptus occidentalis.

La teneur en tannin de cette écorce est très élevée. Eitner<sup>2)</sup> trouva 35 à 40,1 %. Comme le tannin s'extrait aisément par l'eau, Eitner considérait la matière comme excellente pour la préparation d'un extrait; il jugeait favorablement sa valeur technique. Holmes<sup>3)</sup> rapporte que Procter, le chimiste du tannin bien connu, s'est exprimé dans les termes suivants au sujet de cette écorce: „it is one of the strongest natural tanning materials, we have had through our hands“. Sans addition d'autres produits tannants, il donnait un cuir dur et mince. On pouvait s'en servir parfaitement en combinaison avec d'autres matières. Paessler<sup>4)</sup> donna comme résultat de ses analyses du mallet une teneur en tannin de 35 à 52 %, autres substances 5 à 10 %, matières insolubles 36,5 % et 14,5 % d'eau. Un produit commercial

<sup>1)</sup> Journ. Departm. of Agricult. West-Australia, 1906, p. 81.

<sup>2)</sup> Der Gerber, 1904 et 1905.

<sup>3)</sup> Pharmac. Journ., 1905, I, p. 141.

<sup>4)</sup> Der Ledermarkt, 1905, nos 39, 40 et 41.



contenait 30 à 36% de tannin et 55 à 59% d'eau. Le cuir, préparé au moyen de cette matière, prend petit à petit une teinte foncée; cependant cette écorce est recommandable comme succédané du bois de quebracho et de l'écorce d'acacia ou de chêne. Hutchins<sup>1)</sup> a indiqué le profit que la colonie du Cap pourrait tirer de la culture de l'Euc. occid.

### Partie expérimentale.

La matière qui a servi à mes recherches était l'écorce de mallet non moulue, que m'avait fourni une tannerie de la Hollande méridionale. L'accord parfait qui existait entre l'écorce examinée et la description du mallet donnée par van der Weerd prouvait que c'était bien l'écorce d'Eucalyptus occidentalis Endl. qui m'avait été fournie. Aussi n'ai-je rien à ajouter à cette description. L'écorce fut réduite en poudre B<sub>10</sub>, et c'est avec cette poudre que j'ai fait mes recherches<sup>2)</sup>.

### Préparation.

Une des plus grandes difficultés pour l'étude chimique des tannins réside dans la préparation d'une substance pure. Même le tannin de la noix de galle, qui a fait si souvent l'objet d'analyses, n'a pas encore été isolé incontestablement à l'état de pureté absolue. La difficulté de la purification de ces corps doit être attribuée à leur nature colloïdale. Personne, en effet, n'est encore parvenu à préparer un tannin cristallin, ou, plus exactement, les rares données relatives à un tannin cristallin (préparé de thé, écorce d'Hamemélis) demandent confirmation.

La façon dont on a préparé ces tannins, analysés à diverses époques, n'était pas toujours la même. Laissant de côté le mode de fabrication particulier du tannin proprement dit, on peut classer en trois groupes, suivant leur nature, les méthodes de préparation de ces substances:

1°. Méthodes par action d'un sel: à l'aide de carbonate de potassium ou d'acide sulfurique (Berzelius); à l'aide de sel marin (Löwe).

2°. Méthodes par épuisement: à l'éther acétique (Löwe, Etti, Trimble et d'autres); à l'acétone (Peabody).

3°. Méthodes par précipitation: a) à l'aide de diverses combinaisons métalliques, p. ex.: chlorure d'étain (Proust), acétate de plomb et vinaigre de plomb (Liebig, Mulder, Rochleder); b) à l'aide de divers dissolvants (Gilson, Knox et Prescott, Körner).

Les méthodes de séparation à l'aide de réactifs non neutres, comme l'acide sulfurique ou la potasse, fournissent évidemment un produit qui s'écarte considérablement du tannin existant dans la plante. Dans les diverses méthodes, à l'exception de 3<sup>b</sup>, le dissolvant au moyen duquel on extrait le tannin de la plante est généralement de l'eau. Cependant, comme on trouve dans la bibliographie certaines indications d'après lesquelles l'eau décomposerait

<sup>1)</sup> Landbouw Journaal Kaap de Goede Hoop, 1905, pp. 574 et 841.

<sup>2)</sup> Une analyse de la matière initiale me donna les résultats suivants: 13,4% d'eau, 31,7% de tannin, 35,7% de matières insolubles, 5,74% de cendres, 0,44% de matières albuminoïdes, 19,17% d'hydrates de carbone (calculés comme fécule), 8,1% de pentosanes.

les tannins, surtout à chaud, on a cherché dans ces derniers temps d'autres dissolvants. L'éther alcoolisé, l'acétone et l'acétate d'éthyle semblaient les plus appropriés à cause de leur point d'ébullition relativement bas, et parce que le tannin de galle, le tannin par excellence, s'y dissout facilement. Trimble recommandait surtout l'acétone comme liquide d'extraction.

Afin d'examiner quel liquide convenait le mieux dans ce but, j'ai fait les expériences suivantes :

I. 25 grammes de poudre de mallet furent secoués avec de l'acétate d'éthyle. Le résidu d'évaporation de l'extrait était peu abondant, de couleur brun clair, et il restait, après traitement par l'eau, une substance blanche.

II. Une même quantité de poudre fut d'abord humectée de 20% d'eau et puis secouée avec de l'acétate d'éthyle. Le résultat n'était pas beaucoup meilleur. La substance blanche difficilement soluble dans l'eau présentait au microscope de longues aiguilles (à aspect cristallin), parfois plus ou moins courbées.

III. En traitant la poudre humectée d'eau à l'acétate d'éthyle, dans un appareil Soxhlet, j'obtins un extrait gluant et verdâtre, auquel l'éther enlevait une substance verte, grasse. Une quatrième quantité de 25 gr. fut épuisée d'abord par le chloroforme, pour éliminer cette substance grasse. Le reste, débarrassé de son chloroforme, fut ensuite traité par l'acétate d'éthyle dans un appareil Soxhlet, ce qui donna, après une extraction d'une semaine, 13% d'extrait (l'écorce contenait 30% de tannin). L'extrait fut dissous dans l'eau, débarrassé des impuretés graisseuses ou cireuses en secouant la solution avec de l'éther, puis additionné de 10% de chlorure de sodium. Il se produisit un précipité brun et floconneux, qui ne disparut pas immédiatement lorsqu'on secoua avec de l'éther acétique. Au bout de quelques jours le liquide aqueux donna un dépôt blanc, formé de la substance, difficilement soluble dans l'eau, dont il a été question plus haut. Les extraits par l'éther acétique ne donnèrent que de faibles restes; le résultat d'une 4<sup>e</sup> opération était presque exempt de tannin. Il résulte de tout ceci que l'acétate d'éthyle convient mal comme dissolvant pour ce tannin d'eucalyptus. Le mode de préparation de Trimble (consistant à secouer la solution aqueuse avec de l'acétate d'éthyle) n'est donc pas ici d'un usage pratique.

IV. On a reconnu que l'emploi de l'acétone, recommandée en 1894 par Trimble comme dissolvant pour les tannins, convient bien, même pour d'autres tannins que celui de l'écorce de chêne. Voilà pourquoi 25 gr. de poudre d'écorce furent épuisés à l'acétone dans l'appareil Soxhlet. Au bout d'un jour j'obtins ainsi 16,2% d'un extrait qui n'était que partiellement soluble dans l'eau. Cette expérience fut alors reprise avec une poudre contenant 20% d'eau, et l'acétone en retira en 1 jour 25,7% d'extrait. Celui-ci donna dans une petite quantité d'eau une solution claire; par dilution il s'en sépara une quantité notable de flocons. De cette solution aqueuse aussi l'acétate d'éthyle ne retira que de petites quantités de tannin.

V. J'examinai ensuite si le dissolvant de Pelouze (mélange de 75 cm<sup>3</sup>. d'éther, 20 cm<sup>3</sup>. d'alcool à 96% et 5 cm<sup>3</sup>. d'eau) donnerait par hasard de meilleurs résultats. Le résidu d'évaporation de l'extrait obtenu par percolation était brun foncé et pour une petite partie seulement soluble dans l'eau. Voilà pourquoi je ne m'occupai pas plus longtemps de cette méthode de préparation

(pourtant excellente pour le tannin de galle). Mais la poudre déjà traitée par ce dissolvant fut épuisée ensuite par de l'alcool à 96%, ce qui donna une quantité considérable d'un extrait brun clair, que l'on pouvait aisément obtenir à l'état de poudre, bien soluble dans l'eau.

Afin de mieux connaître la différence dans la valeur des trois liquides employés, j'ai pris 1 gr. de poudre d'écorce, que j'ai laissé macérer pendant 5 jours dans 10 cm<sup>3</sup>. de dissolvant, en secouant souvent; puis j'ai fait évaporer 5 cm<sup>3</sup>. de l'extrait clair. Le résidu comportait, pour l'éther acétique, 7% de la poudre d'écorce, et contenait relativement peu de tannin. L'acétone donna 37,6% d'un extrait gluant, donnant dans l'eau une solution trouble; l'alcool 45,3% d'un extrait sec et cassant, presque complètement soluble dans l'eau.

Ces simples expériences ne sont pas seulement intéressantes parce qu'elles prouvent combien l'alcool absolu est excellent comme dissolvant pour le tannin du mallet, mais aussi parce qu'on en peut conclure qu'on ne saurait recommander une méthode générale de préparation pour les tannins, en se basant sur les résultats obtenus pour un groupe déterminé de ces substances. Ainsi p. ex., si l'acétone est un liquide excellent pour obtenir une solution de tannin d'écorce de chêne ou de noix de galle, pour le mallet elle ne convient pas très bien. Et pour quelques autres tannins donnant du rouge l'éther acétique fut reconnu comme n'étant d'aucun usage.

Puisque j'avais constaté ainsi que l'alcool à 96% était le liquide qui convenait le mieux pour l'extraction de l'écorce, j'ai pris environ 7 kg. de poudre d'écorce, que j'ai mis avec le liquide dans un percolateur en verre, et j'ai exposé le produit de la percolation directement au feu pour distiller l'alcool, jusqu'à ce que j'eus obtenu un extrait peu concentré. Ce procédé de distillation, sans précautions en apparence, convenait parfaitement dans notre cas. En premier lieu les vapeurs d'alcool éliminaient rapidement la plus grande partie de l'air contenu dans le matras et rendaient ainsi minime l'oxydation par l'oxygène de l'air; en second lieu l'opération était beaucoup plus courte que si l'on s'était servi d'un bain-marie ou de vapeur. L'extrait alcoolique fut chauffé doucement jusqu'à ce qu'il fut sec et facile à réduire en poudre. L'extrait sec est alors une poudre d'un brun cannelle clair. L'éther n'en dissout que des traces; à froid l'éther acétique enlève une petite quantité d'une substance verte, gluante, mais à la température d'ébullition il se dissout aussi un peu de tannin. L'acétone, même bouillante, n'enlève également que peu de tannin. Dans l'eau l'extrait obtenu se dissout facilement, sauf une petite quantité de la substance blanche susnommée.

(A suivre.)

## I. A. L. T. C. — I. V. L. I. C. — A. I. C. I. C.

Le Gouvernement belge vient de décerner à M. le Dr. *Ed. Nihoul*, professeur à l'Université, directeur de l'Ecole de tannerie, chevalier de l'ordre Léopold, la décoration civique de 1<sup>re</sup> classe.

Nos plus cordiales félicitations.

Honorary Editor, Ehren-Redakteur, Rédacteur d'honneur  
Karl Schorlemmer in Worms a. Rh.

No. 371.

# Collegium.

14. VIII. 1909.

## Sur une méthode de dosage électrolytique des substances tannantes.

*A method for the estimation of tannin by electrolytic means.*  
*Ueber eine Methode zur elektrolytischen Bestimmung der Gerbstoffe.*

Par le Dr. M. CORRIDI.

Reçu par la rédaction le 30 VII. 1909.

Dans le n° 318 du 18 Juillet 1908 du „Collegium“ le docteur Gg. Metzges a proposé une nouvelle méthode de détermination des substances tannantes fondée sur la propriété des tanins en solution d'être précipités, en certaines conditions, par le courant électrique. L'auteur procède dans la manière suivante, il soumet 250 cc. de la solution tannante à un courant électrique de longue phase et de 110 volts de tension, en se servant d'électrodes d'aluminium; après 30 minutes à peu près les substances tannantes seraient toutes précipitées et sur le liquide filtré, par évaporation de 50 cc. on pourrait déterminer les non tanins.

L'auteur assure d'avoir obtenu avec cette méthode des excellents résultats, parfaitement concordants avec ceux qu'on obtient en se servant de la méthode de la filtration à travers de la poudre de peau.

Le sujet était vraiment intéressant, car nul doute qu'il y aurait un grand avantage à laisser de côté la poudre de peau dans les analyses des tanins. J'ai voulu donc expérimenter la méthode proposée par le Dr. Metzges pour m'assurer si elle donnait vraiment des bons résultats et si elle pouvait substituer les vieilles méthodes de filtration et d'agitation.

J'avoue cependant que même avant de commencer les expériences, il me semblait très difficile que la méthode proposée par le Dr. Metzges pouvait donner de bons résultats parce qu'il était certainement difficile que, en soumettant au courant électrique une solution tannante, précipitassent seulement les tanins et pas d'autres substances, particulièrement du groupe des hydrates de carbone et analogues à l'amidon, aux gommes etc., qui sont normalement contenues dans les extraits tannants et qui, pour leur nature colloïdale précipitent sous l'influence du courant électrique.

En effet j'ai commencé à faire des essais en ajoutant à des solutions tannantes de la gomme et de la dextrine, et j'ai vu qu'elles étaient en partie précipitées avec le tanin. Les résultats obtenus par la méthode du Dr. Metzges, comparés à ceux qu'on obtient avec la méthode de la filtration à travers de la poudre de peau confirmèrent ma supposition. J'ai expérimenté avec des extraits de Vallonnée, de Mirabolani, Mimose et Quebracho, préparés selon les méthodes ordinaires, et j'ai suivi soit la méthode indiquée par le Dr. Metzges,

c'est à dire en employant un courant alterné de longue phase produite au moyen d'un invertiteur bipolaire inséré sur la différence de potentiel continue de 110 volt du réseau routier de Naples et faisant 360 tours par minute, soit un courant continu du même voltage, soit un courant alterné dérivé du réseau routier de Naples du potentiel de 110 volts et 42 périodes.

Plusieurs ont été les inconvenients que j'ai rencontrés dans le cours de mes expériences, et que je résumerai brièvement. Tout d'abord, 30 minutes ne suffisent pas pour la précipitation complète des tanins, mais il faut toujours bien plus de temps, jusqu'à une heure et demi, comme a été le cas pour les extraits que j'ai analysés, et, d'autre part, ce n'est pas possible d'augmenter l'intensité du courant parce-que, même en employant un potentiel très élevé, pour le conserver à 0,5 Amp. je fus souvent obligé d'exclure toute résistance du circuit.

Et comme pendant le passage du courant les solutions tannantes se chauffent beaucoup, dans quelques cas jusqu'à atteindre presque la température d'ébullition, on ne peut pas, à cause de l'évaporation du liquide, déterminer sur ceci, après filtration, les non tanins en en évaporant 50 cc., mais il faut porter d'abord le liquide à une volume déterminé. Et, comme le précipité est encore gélatineux, la filtration du liquide qui a été soumis à l'électrolyse réussit très longue et difficile.

Quant aux résultats obtenus avec la méthode du Dr. Metzges, et qu'il déclare concordants à ceux qu'on obtient avec la méthode de la filtration, j'ai au contraire observé, selon mes prévisions, qu'on obtient toujours, soit avec le courant inversé, soit avec l'alterné et le continu, une quantité de tanins plus élevée de celle qu'on obtient avec la méthode à la poudre de peau, comme on peut voir du tableau suivant dans lequel j'ai réuni les résultats principaux des déterminations que j'ai faites, en employant les trois différentes dispositions du courant.

	Méthode filtration % de tanin	Courant inversé % de tanin	Courant alterné % de tanin	Courant continu % de tanin
Mimose . . . .	39,54	40,51	40,37	40,60
„ . . . .	39,57	41,19	41,29	40,93
Vallonnée . . . .	28,67	31,12	31,40	31,27
„ . . . .	28,64	30,58	31,09	30,29
Mirabolani . . .	27,30	29,76	29,23	30,17
„ . . . .	27,92	30,15	29,40	29,86
Quebracho . . .	33,31	37,32	35,77	36,90
„ . . . .	32,95	36,60	35,40	35,86

C'est donc évident qu'en soumettant à l'électrolyse les solutions des extraits tannants on précipite non seulement les tanins, mais aussi, en partie, d'autres substances, de manière qu'on obtient une percentuelle de substances

qu'on considère comme tanin supérieure à celle qu'est réellement fixée par la peau.

Pour cette raison, et pour les inconvénients qu'on rencontre dans la marche analytique, je crois que la méthode proposée par le Dr. Metzges ne puisse pas substituer les vieilles méthodes à la poudre de peau.

Toutefois il est possible que dans quelques cas, pour certains extraits purs et ne contenant pas de substances non tannantes précipitables par le courant électrique la méthode Metzges puisse donner de bons résultats. Je fais encore observer qu'en opérant avec la poudre de peau, j'ai adopté la méthode par filtration, au lieu de la méthode officielle, qui donne des résultats encore inférieures. En employant la méthode par agitation, les différences entre les résultats de la méthode Metzges et ceux obtenus par la poudre de peau seraient encore bien plus grandes.

R. STAZIONE SPERIMENTALE PER L'INDUSTRIA DELLE PELLI, NAPOLI (ITALIA).

## Le Tannin de l'écorce d'*Eucalyptus occidentalis* (écorce de Mallet).

*The tannin of the bark of Eucalyptus occidentalis (Mallet bark).*  
*Der Gerbstoff der Rinde von Eucalyptus occidentalis (Malletrinde).*

Par J. DEKKER.

Mémoire couronné par la Société hollandaise des Sciences à Harlem.

(Suite.)

Afin de retirer le tannin de cet extrait, et de l'obtenir dans un état de pureté plus grande, je pouvais opérer de diverses façons, ainsi que je l'ai indiqué plus haut. Mais les méthodes par précipitation à l'aide de combinaisons métalliques pouvaient être laissées complètement de côté, parce qu'on a constaté souvent que par cette voie la purification est impossible. On précipite toujours d'autres substances végétales en même temps, en particulier des hydrates de carbone et des acides organiques, qui plus tard restent toujours comme impuretés dans le tannin. En outre, dans l'évaporation de la solution contenant des acides, il se produit le plus souvent une décomposition des tannins. Dans la bibliographie chimique on trouve décrites comme tannins diverses préparations qui furent isolées par l'acétate de plomb ou le vinaigre de plomb, et qui n'étaient que des produits fort impurs, ou même ne présentaient pas du tout les caractères d'un tannin (tels l'acide galitanique et l'acide aspertanique des élèves de Rochleder). A mon avis c'est à ce mode de préparation que l'on doit attribuer le fait, que l'on a considéré à tort, pendant longtemps, les tannins comme des combinaisons glucosidiques.

J'ai examiné en premier lieu ce qu'on pouvait obtenir en suivant la méthode de Löwe. A cet effet, j'ai dissous 200 gr. d'extrait dans 1 l. d'eau et j'ai filtré la solution. A ce liquide brun foncé j'ai ajouté 300 gr. de chlorure de sodium en cinq portions, et j'ai recueilli séparément les précipités formés; je les ai exprimés, et lavés avec des solutions saturées de chlorure de sodium. Les diverses fractions ne présentaient pas de grandes différences de couleur.

Elles furent réunies, réduites en pâte avec de l'eau et dialysées dans un courant d'eau. Au bout de 2 jours le liquide n'était pas encore exempt de chlorure de sodium, mais, comme il commençait à se développer des organismes inférieurs, j'arrêtai l'opération. Le dialysat était devenu presque clair; le dépôt fut séparé par filtration et la solution fut évaporée à siccité. En dissolvant dans l'alcool absolu la poudre absolument sèche, je pus éliminer encore une grande partie du sel marin, mais je n'obtins pas encore un produit complètement privé de ce sel. En outre, en traitant la substance à l'acide sulfurique dilué et bouillant j'obtins un sucre réducteur, ce qui prouvait bien qu'elle contenait encore un hydrate de carbone. Comme l'agitation avec de l'éther acétique ne donna aussi qu'un résultat peu satisfaisant, j'abandonnai cette méthode.

J'eus finalement plus de succès en suivant une méthode dont on avait déjà constaté les bons résultats dans la séparation d'autres substances organiques, notamment la précipitation de substances dissoutes dans un solvant neutre à l'aide d'un autre liquide neutre. Pour appliquer cette méthode, j'ai dissous 20 gr. d'extrait dans 100 cm.<sup>3</sup> d'alcool à 96 %. En ajoutant à cette solution 20 cm.<sup>3</sup> d'éther, j'obtins un précipité de couleur claire, que je recueillis (A). Au filtrat j'ajoutai encore une fois 20 cm.<sup>3</sup> d'éther, et le précipité (B) fut de nouveau recueilli et séché. En ajoutant 70 cm.<sup>3</sup> d'éther au filtrat de B j'obtins encore un précipité assez abondant C. Et le filtrat de C, traité par un excès d'éther, donna encore un précipité tout aussi abondant D. Aussi longtemps que ces précipités restaient encore dans leur eau mère, ils paraissaient peu colorés; mais après leur séparation, le lavage et le séchage, ils prenaient la même couleur brun cannelle. C'étaient des poudres friables, non hygroscopiques. Lors de la filtration de la liqueur éthérée-alcoolique elles forment aisément, par évaporation de l'éther, une masse sirupeuse brune; mais cela ne tient pas à une déliquescence, puisqu'il n'y en a pas trace à l'air libre, l'orsque la poudre est parfaitement sèche.

J'ai fait des analyses élémentaires de ces diverses préparations, préalablement séchées à 100°; en voici le résultat:

I.	0,1465 g. de A	ont fourni	0,3057 g. de CO <sup>2</sup>	et	0,0735 g. de H <sup>2</sup> O				
II.	0,2201	" A	" 0,4604	" "	0,1035	" "			
III.	0,1230	" B	" 0,2549	" "	0,0622	" "			
IV.	0,1537	" B	" 0,3196	" "	0,0741	" "			
V.	0,1630	" C	" 0,3470	" "	0,0801	" "			
VI.	0,1640	" C	" 0,3489	" "	0,0841	" "			
VII.	0,1717	" D	" 0,3668	" "	0,0798	" "			
VIII.	0,1859	" D	" 0,3992	" "	0,0888	" "			
IX.	0,2080	" D	" 0,4461	" "	0,0916	" "			

De ces données on déduit la composition suivante, en pourcents.

Numéros des analyses	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX
Préparations . . . . .	A	A	B	B	C	C	D	D	D
Carbone % . . . . .	56,90	57,04	56,50	56,70	58,06	58,02	58,26	58,56	58,49
Hydrogène % . . . . .	5,57	5,22	5,62	5,36	5,46	5,69	5,16	5,31	4,89
Oxygène (diff.) % . . . . .	37,53	37,74	37,88	37,94	36,48	36,29	36,58	36,13	36,62

On voit d'après ce tableau que pratiquement la teneur en hydrogène est la même pour les diverses fractions, mais que la teneur en carbone est variable, et notamment plus élevée pour les dernières fractions que pour les premières. Bien qu'aucun des produits analysés ne puisse être considéré comme un tannin chimiquement pur, je crois pourtant qu'il est permis de donner à la fraction C le nom de „tannin mallet“. La fraction C était la partie la plus pure du produit obtenu; elle contenait cependant encore 1,3% de cendres. Elle était bien exempte d'hydrates de carbone, mais ne se dissolvait pas complètement dans l'eau. Les tannins décrits jusqu'ici comme „parfaitement purs“ se rapprochaient généralement bien moins du produit pur que cette fraction C du tannin d'*Eucalyptus occidentalis*.

Comme le rendement n'était pas grand dans ce mode opératoire, j'ai traité suivant le même principe une quantité plus grande d'extrait. A cet effet, celui-ci fut dissous dans le double de son poids d'alcool absolu, et la solution fut filtrée à travers un tampon d'ouate. J'ajoutai au filtrat la moitié de son volume d'éther, ce qui donna un précipité que je divisai finement par agitation, que je recueillis ensuite et que je lavai à l'alcool-éther (2 : 1). Sec ce précipité (I) constituait les 32% de la quantité primitive d'extrait. Le filtrat fut étendu avec les  $\frac{3}{4}$  de son volume d'éther, bien secoué, et le précipité fut recueilli et lavé à l'éther. Le produit obtenu (II) constituait le 22% de l'extrait et correspondait par ses propriétés à la fraction C de tantôt. L'addition d'un volume égal d'éther au filtrat de II donna encore un troisième produit, formant les 5% de la masse d'extrait, de sorte que 17% restèrent en solution dans le mélange d'éther et d'alcool. La partie restée dissoute contenait encore du tannin, mais se composait en majeure partie des autres constituants de l'extrait du mallet; je ne m'en occuperai plus. Les produits A et B de la 1ère préparation et I de la 2<sup>e</sup> contenaient des hydrates de carbone. Après traitement par un excès d'une solution bouillante de HCl à 2%, I donna 12% de sucre réducteur, calculé comme glucose. Les préparations C et II ne donnèrent plus de sucre réducteur. En parlant dans la suite de „tannin mallet“ j'aurai en vue le produit II.

Deux analyses élémentaires de ce produit donnèrent:

I. 0,1372 gr. de substance fournirent 0,2933 gr. de CO<sup>2</sup> et 0,0638 gr. de H<sup>2</sup>O,  
 II. 0,2222 „ „ „ „ 0,4764 „ „ „ „ 0,1042 „ „ „

Ces données conduisent à la composition suivante en pourcents:

	I	II
C %	58,30	58,47
H %	5,17	5,21

#### Propriétés.

Le tannin mallet est une poudre brun cannelle, non hygroscopique, à saveur fortement astringente. Elle ne fond pas quand on la chauffe, mais se carbonise en donnant une petite quantité d'un sublimé cristallin. Elle est aisément soluble dans l'eau, l'alcool méthylique et l'alcool éthylique. Ces solutions se comportent comme des solutions colloïdales. Il est impossible de les saturer en les concentrant; on obtient toujours des liquides sirupeux. L'alcool amylique, l'acétone et l'éther acétique n'en dissolvent que fort peu,



mais il suffit d'ajouter une petite quantité d'alcool éthylique pour augmenter énormément la solubilité de ce tannin. L'addition de 10% d'eau à l'acétone suffit pour dissoudre la substance. Elle est pratiquement insoluble dans l'éther, le benzène, le chloroforme, l'essence de pétrole, le tétrachlorure de carbone, le sulfure de carbone et des solutions saturées de sulfate de sodium ou de chlorure de sodium. Il est bien remarquable que ce tannin ne se dissout pas facilement dans l'acétone et l'éther acétique, alors que ces deux substances sont considérées comme de bons dissolvants pour les tannins en général. Du moins, cette idée a été répandue par l'ouvrage de Trimble: „the Tannins“. Mais il faut remarquer que Trimble avait surtout en vue les tannins d'écorce de chêne et de noix de galle, qui tous deux sont aisément solubles; et les recherches des dernières années ont appris que plusieurs des tannins fournissant un rouge tannique ne possèdent pas cette propriété:

Voici quelques réactions présentées par une solution à 1%:

Le chlorure ferrique donne un liquide vert sale, où l'on trouve après filtration une quantité notable d'un sel ferreux. Ce réactif oxyde donc le tannin.

Le nitrate d'argent donne un précipité; par chauffage il se sépare de l'argent métallique.

La liqueur de Fehling est réduite à l'ébullition.

Une solution de bichromate de potasse (1:10) ne donne pas immédiatement une réaction; ce n'est qu'à la longue qu'il se forme un précipité brun.

Le sulfate de cuivre produit graduellement un précipité brun.

Une solution de gélatine (1/2%) donne un précipité brun volumineux.

Une solution de sulfate de quinine (5%) produit un précipité grisclair.

Le réactif de Gardiner (molybdate d'ammonium à 5% et chlorure d'ammonium à 25%) donne un précipité brun abondant.

Le réactif de Rawson, c. à d. l'addition de chlorure d'ammonium jusqu'à ce que le liquide commence à se troubler, puis d'ammoniaque, donne un précipité rouge-brun.

Le réactif de Klunge, une solution alcaline d'oxyde de plomb, donne une coloration brun foncé.

L'ammoniaque et la soude caustique occasionnent une coloration rouge, qui se fonce rapidement à l'air.

Les acides minéraux font naître un précipité jaune clair, probablement le tannin lui même.

Les solutions salines concentrées précipitent la substance même du tannin.

### Constitution empirique.

Pour établir la formule empirique, il faudrait connaître, à côté de la composition en pourcents, le poids moléculaire. La détermination de cette constante n'est pas bien possible pour les tannins. Les méthodes cryoscopique et ébullioscope, généralement suivies, donnent pour ces substances non cristallines des résultats fort peu concordants. Dans ses recherches sur le tannin, Walden (1898) ne put même pas établir un nombre bien déterminé pour le tannin ordinaire. Les nombres trouvés sont très élevés et diffèrent considérablement

les uns des autres. Les résultats obtenus par d'autres auteurs, pour des tannins fournissant du rouge, sont encore moins satisfaisants. En aucun cas les résultats ne sont de nature à pouvoir servir pour l'établissement d'une formule: J'ai donc renoncé à la détermination du poids moléculaire, et je me suis contenté de construire une formule de composition relative, d'après les chiffres fournis par la combustion.

Les 4 analyses des préparations C et II donnent en moyenne 58,21 % de carbone et 5,38 % d'hydrogène; une substance dont la formule serait  $n(C^{19}H^{20}O^9)$  contiendrait 58,16 % de carbone et 5,10 % d'hydrogène.

Pour simplifier je représenterai donc le tannin mallet par la formule  $C^{19}H^{20}O^9$ .

### Produit acétylique.

2 gr. de tannin furent bouillis pendant six heures avec 2 gr. d'acétate de sodium et 10 cm.<sup>3</sup> d'anhydride acétique. En déversant la masse réagissante dans un excès d'eau froide, j'obtins un précipité légèrement coloré, qui fut privé d'impuretés solubles en décantant d'abord et lavant ensuite sur le filtre. Le rendement était de 2,6 gr. Ce produit fut purifié davantage par dissolution dans l'alcool éthylique chaud, d'où il se sépara par refroidissement en flocons presque blancs.

Le produit obtenu était une poudre amorphe jaune clair, inodore et insipide, sans point de fusion fixe (à 258° il noircissait). Il est insoluble dans l'éther, l'essence de pétrole, le tétrachlorure de carbone et l'eau; il se dissout facilement dans l'acétone, l'éther acétique, le benzène et le chloroforme; il est peu soluble dans les alcools éthylique, méthylique et amylique froids, mais se dissout aisément et complètement à chaud. Par refroidissement la substance se sépare de nouveau de ces solutions à l'état amorphe.

Par une solution de sonde caustique à 10 %, froide, la substance n'est pas attaquée au commencement, mais peu à peu elle se dissout. La dissolution est plus rapide à l'ébullition, et alors le liquide prend une couleur rouge foncé. On voit par là que la molécule ne contient pas de groupes hydroxyle; ce n'est qu'après saponification que la dissolution a lieu.

La combustion du produit a donné:

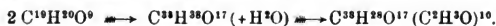
I.	0,1536 gr. de substance	ont fourni	0,3317 gr. de $CO^2$	et	0,0714 gr. de $H^2O$
II.	0,1620 " " " "	" " "	0,3497 " " "	" "	0,0702 " " "

Deux détermination d'acétyle suivant Sisley ont fourni respectivement 36,2 et 37,5 % d'acétyle; j'ai trouvé ainsi que la composition en pourcents est:

	I	II	moyenne	Calculé d'après $C^{19}H^{20}O^{17}(C^2H^3O)^{10}$
C	59,07 %	58,9 %	59,0 %	58,7 %
H	5,16	4,81	5,0	4,89
(O)	35,77	36,29	36,0	36,41
acétyle	36,2	37,5	36,9	36,3

Les résultats de cette analyse apprennent donc qu'un chauffage de quelques heures, en présence d'anhydride acétique et d'acétate de sodium sec, ne

produit pas seulement une acétylation des groupes hydroxyle, mais encore qu'il se sépare les constituants de l'eau:



Ainsi donc, outre qu'il se combine un groupement acétyle à 5 des 9 atomes d'oxygène, il est probable qu'il y a encore un sixième atome d'oxygène hydroxylique.

#### Composé benzoylique.

3 gr. de tannin furent dissous dans 300 cm.<sup>3</sup> d'eau; cette solution fut secouée avec 6 cm.<sup>3</sup> de chlorure de benzoyle; puis on y ajouta 6 cm.<sup>3</sup> d'une lessive de soude à 50% et on agita de nouveau. Il se forma une masse brune, dure, qui fut séparée par filtration et lavée à l'eau. La substance fut ensuite séchée, d'abord sur une assiette non émaillée, puis à 80°. Après avoir été réduite en poudre fine, la masse fut traitée à l'éther jusqu'à ce que liquide n'en enlevait plus rien. Il se dissolvait dans l'éther une quantité assez considérable d'anhydride benzoïque. La partie insoluble dans l'éther était le dérivé benzoylique du tannin. C'était une poudre de couleur claire, amorphe, sans odeur ni saveur, n'offrant pas de réaction avec Fe Cl<sup>3</sup>. Elle se dissolvait aisément dans l'acétone, mais très peu dans l'alcool. La solution acétonique pouvait même être précipitée assez complètement par l'alcool.

Voici le résultat de l'analyse élémentaire:

I.	0,1227 gr. de substance	donnèrent	0,3035 gr. de CO <sup>2</sup>	et	0,0544 gr. de H <sup>2</sup> O
II.	0,1466 „ „ „ „		0,3608 „ „ „ „		0,0602 „ „ „

Je déduis de là la composition suivante, en pourcents:

	I	II	moyenne	Calculé pour C <sup>10</sup> H <sup>10</sup> O <sup>12</sup> (C <sup>2</sup> H <sup>3</sup> CO) <sup>5</sup>
C	67,46%	67,10%	67,28%	67,50%
H	4,92	4,56	4,74	4,17
O (diff.)	27,62	28,34	27,98	28,33

Le résultat de ces analyses ne peut s'expliquer autrement qu'en admettant qu'il s'est produit une oxydation considérable. Dans les conditions de l'opération il devait d'ailleurs se produire une fixation d'oxygène, car c'est un fait bien connu qu'en secouant une solution alcaline de tannin dans l'air l'oxygène de l'air est très rapidement combiné. Bien qu'un grand nombre de tannins aient été benzoylés de la façon décrite ci-dessus (le chauffage avec du chlorure de benzoyle ou de l'anhydride benzoïque donne des résultats moins satisfaisants), il n'est fait mention nulle part de ce phénomène d'oxydation. En général les nombres trouvés pour la teneur en carbone sont plus élevés que ceux que je viens de communiquer (69 à 71%). Il est donc assez naturel de supposer qu'une partie de ces dérivés était encore mélangée d'anhydride benzoïque (dont la teneur en C est de 74,3%). Cet anhydride est, en effet, inévitable comme produit accessoire dans la benzoylation en solution alcaline. Ce dérivé aussi apprend que des 20 atomes d'hydrogène de la molécule du tannin il y en a au moins 5 qui sont unis à l'oxygène.

(A suivre.)

Honorary Editor, Ehren-Redakteur, Rédacteur d'honneur  
Karl Schorlemmer in Worms a. Rh.

No. 372.

# Collegium.

21. VIII. 1909.

## On the Estimation of Glucose in Leather.

*Ueber die Bestimmung der Glucose in Leder.  
Sur la détermination de la glucose dans le cuir.*

By HUGH GARNER BENNETT M. Sc. F. C. S.

Received for publication 7. VIII. 1909.

The determination of glucose in leather is undoubtedly one of the most tedious operations of the leather trades chemist, involving as it does the extraction of the leather with petroleum ether, then with water, and finally the detannisation of the aqueous extract. It is evident therefore that there is a need for an accurate and quick method for the actual estimation of glucose in the detannised solution. The I. A. L. T. C. were doubtless wise in deciding that the gravimetric method, being the most accurate, should be the „official“ method of the Association, but the writer would venture to suggest that the use of the method of Wood and Berry, (Proceedings of the Cambridge Philosophical Society, Vol. XII Part II), should at least be a permissible alternative, as it presents some advantages in rapidity over the gravimetric method.

For the convenience of those who have not come across or used this method, the following short description will perhaps be useful: —

The detannised solution is heated with the Fehling's solution in precisely the same way as in the official gravimetric method, and the cuprous oxide is then filtered off on asbestos felt in a Gooch's crucible and washed with boiling water. It is then transferred to a wide mouthed stoppered bottle already filled with carbon dioxide. The last traces are washed through the Gooch with 25 c. c. of 2½ per cent ferric sulphate solution in 25 per cent sulphuric acid, and the stopper put in the bottle. A few second's shaking at once causes the cuprous oxide to dissolve, reducing an equivalent amount of ferric sulphate to ferrous. This is then titrated with a standard solution of potassium permanganate of such strength that 1 c. c. oxidises the ferrous salt formed by the reducing action of an amount of cuprous oxide containing 0.01 gm metallic copper. The actual strength is just over 5 gms of potassium permanganate per litre; it is standardised by weighing the copper obtained by reducing the cuprous oxide from 10 c. c. of a ½ per cent glucose solution, and titrating duplicates.

The following results show figures obtained by two independent workers who each used the gravimetric, simple volumetric, and Wood and Berry method on the same sample of leather.

	Method		
	Gravimetric	Wood and Berry	Volumetric
Observer (1) . .	15.7	15.3	16.7
Observer (2) . .	15.7	15.3	16.3

It will be seen that the new method gives quite concordant results which are, however, slightly lower than those obtained by the official method.

## Le Tannin de l'écorce d'*Eucalyptus occidentalis* (écorce de Mallet).

*The tannin of the bark of Eucalyptus occidentalis (Mallet bark).*  
*Der Gerbstoff der Rinde von Eucalyptus occidentalis (Malletrinde).*

Par J. DEKKER.

Mémoire couronné par la Société hollandaise des Sciences à Harlem.

(Suite.)

### Dérivé bromé.

La solution aqueuse du tannin mallet donne avec l'eau de brome un précipité floconneux, tout comme plusieurs tannins fournissant du rouge, et contrairement à ce que font le tannin ordinaire ou celui de myrobolan. Voici comment j'ai préparé une certaine quantité de ce précipité. 20 gr. de tannin furent dissous dans 1 litre d'eau; la solution fut filtrée sur du papier et j'y ajoutai de l'eau de brome jusqu'à ce que le liquide sentait nettement le brome. Il se déposait une précipité jaune que je séparai par décantation et que je purifiai ensuite par lavage sur le filtre. Par exsiccation à l'air, à la température ordinaire, la préparation se fonçait sur les bords. Voilà pourquoi elle fut desséchée dans le vide par l'acide sulfurique. Néanmoins la couleur de la préparation parfaitement sèche était brun foncé; mais, lorsqu'elle eut séjourné pendant quelques mois dans un tube, conservé dans l'obscurité, la couleur était devenue notablement plus claire. Cette substance a une odeur faible et une saveur caractéristique, peu prononcée. Elle se dissout facilement dans l'alcool, difficilement dans l'acétone, l'éther acétique et le benzène; pas du tout dans l'éther, le chloroforme, l'essence de pétrole et l'eau. Elle se dissout aisément dans une solution diluée de potasse; traitée par des acides étendus, cette solution donne de nouveau un précipité de flocons rouge brun. Après chauffage avec de la chaux je pus constater, de la façon ordinaire, la présence de bromure dans la masse. Par ébullition avec de l'eau de chaux il ne se séparait pas de brome; cet élément avait donc pénétré dans le noyau de la molécule. Des déterminations de brome d'après Carius donnèrent des résultats peu satisfaisants. D'ailleurs on avait déjà remarqué autrefois que, si l'on veut faire cette détermination pour des tannins bromés, le brome se soustrait en partie à la réaction avec

le nitrate d'argent. Pourtant il semble que le brome ne soit pas fortement combiné, car après quelques semaines, le tube contenant la préparation dégageait une faible odeur de brome. Je dus renoncer à analyser plus profondément cette préparation.

L'action d'acides minéraux dilués sur les tannins ne donne pas les mêmes résultats pour tous. Pour quelques-uns, comme le tannin ordinaire, le produit formé est principalement de l'acide gallique (si l'on fait abstraction d'une toute petite quantité d'un produit indéfinissable, coloré). Pour d'autres, notamment ceux de myrobolan, dividivi et algarobilla, il se forme comme produit principal de l'acide ellagique et en outre toujours de l'acide gallique. Un troisième groupe enfin, comprenant la plupart des tannins connus, fournit par ce traitement une substance rouge soluble dans l'eau, et en outre généralement un peu d'acide gallique. On a cru pendant longtemps que l'action des acides donnait toujours naissance à un sucre réducteur. Mais mes recherches ont montré encore une fois que tel n'est pas le cas, et que le sucre ainsi formé provient d'hydrates de carbone, existant comme impuretés dans le tannin<sup>1)</sup>.

Le tannin mallet fut mis à digérer pendant 3 jours dans une quantité 20 fois plus grande d'acide chlorhydrique à 2%, puis mis à bouillir pendant 4 heures dans un matras muni d'un tube dressé. Il se forma bientôt une quantité abondante de rouge; après refroidissement du liquide, cette substance fut recueillie sur un filtre. Puis elle fut de nouveau étendue d'eau et filtrée, et cette opération fut répétée jusqu'à ce que l'eau du lavage fut neutre. La substance ainsi obtenue, d'un beau rouge, le „rouge mallet“<sup>2)</sup>, fut séchée à la température ordinaire. Le filtrat fut concentré, puis filtré après séparation du rouge encore déposé, et finalement agité avec de l'éther. Le résidu d'éther contenait des cristaux en forme d'aiguilles. La solution dans l'eau fut décolorée au charbon et puis secouée encore une fois avec de l'éther. J'obtins finalement une petite quantité de cristaux d'un jaune pâle (35 gr. de tannin sec donnèrent environ 200 mg. de cristaux).

Ces cristaux se dissolvaient assez difficilement dans l'eau, aisément dans la potasse caustique et les carbonates alcalins; avec ces derniers ils donnaient de l'anhydride carbonique. Les solutions alcalins se coloraient en vert à l'air; dans KOH la couleur verte passait rapidement au rouge. KCN donnait aux solutions une couleur rouge foncé. Le point de fusion de la substance séchée à 100° était 224°. En chauffant j'obtins un sublimé blanc, cristallin, présentant les réactions du pyrogallol. Il est donc certain qu'il s'est formé ici une petite quantité d'acide gallique. Du liquide agité avec l'éther je n'ai pas

<sup>1)</sup> Ainsi p. ex. le tannin mallet précipité à l'aide d'un sel fournissait, par traitement à l'acide chlorhydrique dilué, outre le rouge et l'acide gallique, un sucre réducteur. Ce sucre avait une saveur nettement sucrée. Par ébullition avec 12% d'acide chlorhydrique j'obtins un distillat où je pouvais déceler du méthylfurfurol. L'osazone se composait d'aiguilles jaunes, microscopiques, dont le point de fusion (non corrigé) était 183 à 184°. Le sucre ainsi obtenu est donc un méthylpentose, très probablement du rhamnose (p. d. f. de la rhamnosazone 180°).

<sup>2)</sup> J'ai préféré les dénominations de „tannin mallet“ et „rouge mallet“ à ceux de tannin d'Eucalyptus et rouge d'Eucalyptus, parce que les premiers noms font connaître directement la provenance de la substance séparée, alors que cela n'est pas le cas en citant le nom du genre.

pu séparer un sucre. Dans les cas où l'on a mentionné la quantité de sucre formée aux dépens d'un tannin, cette quantité était si petite ( $\pm 2\%$ ) qu'il pouvait difficilement être question d'une combinaison glucosidique avec le tannin.

Comme certains phénomènes semblent indiquer qu'une ébullition en liqueur acide provoque en partie une décomposition assez profonde du tannin, peut-être une oxydation, j'ai examiné si cette opération donne naissance à  $\text{CO}^2$ . A cet effet j'ai fait bouillir, dans un grand ballon pour distillations fractionnées, 1 gr. de tannin dans 10 cm.<sup>3</sup> de  $\text{HCl}$  à 2%. Le tube latéral était relié à un petit flacon laveur de Bunsen, contenant de l'eau, et celui-ci à son tour à un flacon d'Erlenmeyer, contenant 100 cm.<sup>3</sup> de baryte normale. Après une ébullition de 2 1/2 h. on ne constatait qu'un trouble très faible de l'eau de baryte, tellement faible qu'on pouvait le mettre sur le compte de l'air contenu dans le ballon et le flacon laveur. Je n'ai donc pas observé la formation d'anhydride carbonique.

#### Rouge mallet.

Cette substance, de couleur rouge vermillon, est une poudre amorphe, douce au toucher, sans odeur ni saveur. Il y a deux propriétés principales des tannins qu'on n'y retrouve plus, savoir la solubilité dans l'eau et par conséquent la saveur astringente. Elle est en outre peu soluble dans l'éther, insoluble dans le benzène et l'essence de pétrole, partiellement soluble dans l'alcool, l'acétone et l'éther acétique; après une première dissolution, ces solvants ne prennent plus rien de la portion qui ne s'est pas dissoute. Il semblait donc qu'on pouvait faire une séparation, mais, sauf la solubilité, il n'y avait aucune différence de propriétés entre les deux fractions. Dans la potasse caustique la substance se dissout lentement; peu de temps après le mélange de 6 gr. de rouge avec 50 cm.<sup>3</sup> de potasse à 10%, la masse se prenait en gelée; au bout d'un jour il s'était formé un liquide clair et mobile, d'où le rouge était complètement précipité par l'acide chlorhydrique. Cependant, j'ai constaté que dans la préparation une grande partie du rouge formé reste en solution. Immédiatement après l'ébullition il s'était déposé, dans deux épreuves différentes, 46,6 et 45,8% de rouge. Mais le filtrat était encore d'un rouge intense et le dépôt continuait à se former. Dans tous le cas, le produit principal de l'action d'acides étendus sur le tannin mallet est le rouge mallet. Bien que les preuves certaines fassent encore défaut, je suis convaincu que la quantité de rouge formée est à peu près égale à la quantité de tannin dont on part.

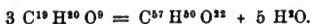
Voici le résultat des analyses élémentaires du produit, séché à 100°:

I. 0,1006 gr. de rouge mallet	ont fourni 0,2295 gr. de $\text{CO}^2$ et 0,0431 gr. de $\text{H}^2\text{O}$
II. 0,1266 " " " " " "	0,2926 " " " " 0,0551 " " "
III. 0,2849 de rouge mallet (sol. d. l'alcool)	
	ont fourni 0,6594 " " " " 0,1144 " " "
IV. 0,2277 " " " (insol. d. l'alcool)	
	ont fourni 0,5276 " " " " 0,0875 " " "
V. 0,2908 " " " (insol. d. l'alcool)	
	ont fourni 0,6724 " " " " 0,1128 " " "

De là la composition suivante, en pourcents :

	I	II	III	IV	V
C%	62,22	63,03	63,12	63,19	63,06
H%	4,76	4,84	4,46	4,27	4,31
O%	33,02	32,13	32,42	32,54	32,63
	Moyenne des 5 analyses			Calculé d'après C <sup>57</sup> H <sup>50</sup> O <sup>32</sup>	
C%	62,90			62,68	
H%	4,53			4,60	

Il résulte de la composition du rouge mallet que ce corps dérive du tannin par élimination d'eau; la façon la plus simple de représenter cette réaction est la suivante :



Mais il est clair que cette équation ne donne pas une idée exacte de la réaction qui se produit, car elle n'explique pas la formation d'une petite quantité d'acide gallique.

### Rouge mallet acétylique.

Dans la bibliographie on ne trouve aucune indication au sujet de la présence de groupes hydroxyle dans le rouge de tannin. Et pourtant il me semble que précisément la présence de ces groupes pourrait indiquer les relations de cette substance avec son tannin primitif. Voilà pourquoi le rouge mallet fut mélangé au double de son poids d'acétate de sodium sec et au quintuple de son poids d'anhydride acétique, et le mélange fut chauffé. Même après quelques heures d'ébullition il n'y avait pas encore de réaction apparente; voilà pourquoi l'ébullition fut reprise trois jours de suite, chaque jour pendant 6 heures. Mais même au bout de ce temps la substance n'était pas encore dissoute et il semblait au commencement qu'il ne se produisait aucune réaction. Pourtant, après qu'on eut déversé l'eau, décanté et lavé jusqu'à réaction neutre, on reconnut à la réaction de la cacodyle et à la formation d'acétate d'éthyle que des radicaux acétiques étaient entrés dans le produit. L'analyse le confirma d'ailleurs. Je trouvai notamment que 0,2203 gr. de substance donnaient 0,4942 gr. de CO<sup>2</sup> et 0,0880 gr. de H<sup>2</sup>O; et en appliquant la méthode de Sisley je pus, en saponifiant 0,450 gr. de substance, obtenir par distillation 39,7 cm<sup>3</sup>. d'acide acétique  $\frac{1}{10}$  n.

	Observé	Calculé pour C <sup>57</sup> H <sup>55</sup> O <sup>32</sup> (C <sup>2</sup> H <sup>3</sup> O) <sup>15</sup>
C	61,18%	60,84%
H	4,44	4,66
O (diff.)	34,38	34,50
Acétyle	37,9	37,6

Par ses propriétés cette substance s'écarte du tannin mallet acétylique; c'est ainsi qu'elle est presque absolument insoluble dans l'alcool, tant bouillant que froid, puis dans l'eau, l'éther, l'éther acétique et l'essence de pétrole. La solubilité dans le benzène, l'acétone et le chloroforme est très faible. A froid une solution à 10% de KOH n'a pas d'action sensible; à l'ébullition la substance se dissout en donnant un liquide rouge, très foncé, dans lequel les acides déterminent de nouveau la formation d'un précipité rouge.



L'analyse donna ce résultat inattendu que sur 19 atomes C il reste encore toujours 5 groupements OH acétylables. L'oxygène éliminé doit donc avoir une autre provenance que les groupements hydroxyle. Or, plusieurs auteurs (e. a. Böttinger, 1884) admettent qu'il existe un groupement carboxyle dans la molécule du tannin; il est donc probable que c'est principalement de l'oxygène kétonique qui participe à la réaction produisant le rouge.

### Théorie de la formation du rouge.

Ainsi que je l'ai déjà dit plus haut, les tannins peuvent être classés en trois groupes, d'après les produits résultant de l'action d'acides étendus; 1<sup>o</sup>. ceux qui fournissent principalement de l'acide gallique; tels que le tannin proprement dit; 2<sup>o</sup>. ceux qui donnent en majeure partie de l'acide ellagique, et en outre un peu d'acide gallique; tels sont les tannins de dividivi, de myrobolan et d'algarobilla; enfin 3<sup>o</sup>. les producteurs de „rouge“.

Il y a une différence essentielle entre l'action d'acides étendus et bouillants sur le premier et sur les deux autres groupes. Dans le premier cas la molécule de tannin s'empare des constituants de l'eau, dans l'autre c'est de l'eau qui est éliminée.

- Ainsi:
1.  $C^{14}H^{10}O^9 + H^2O = 2C^7H^6O^5$   
(tannin pr. d.) (acide gallique)
  2.  $C^{14}H^{10}O^{10} = C^{14}H^6O^8 + 2H^2O$   
(tannin d'algarobilla) (acide ellagique)
  3.  $3C^{19}H^{20}O^9 = C^{57}H^{50}O^{22} + 5H^2O$   
(tannin mallet) (rouge mallet)

Ce n'est donc que pour le tannin proprement dit, et ceux du même genre, que l'on peut parler d'une hydrolyse; dans les deux autres groupes la réaction a lieu précisément en sens contraire. L'idée d'après laquelle l'ébullition avec des acides dilués donnerait, pour les deux derniers groupes aussi, une décomposition hydrolytique, reposait donc sur l'hypothèse, réfutée depuis longtemps, que le tannin serait un glucoside, et est donc inexacte.

(A suivre.)

Extracts from other Journals:	Auszüge aus anderen Zeitschriften:	Extraits d'autres journaux:
----------------------------------	---------------------------------------	--------------------------------

***Die Entstehung der aktiven Milchsäure in den Fichtenbrühen.***  
Von W. Eitner. („Der Gerber“ No. 833, XXXV. Jahrgang. [15. Mai 1909].)

Versasser hat im Vorjahre in dem Artikel „Ueber ein eigentümliches Vorkommen in Fichtenbrühen“ nachgewiesen, dass dieses Vorkommen, welches in einer ganz abnormen Schwellung der Häute in solchen Brühen besteht, und welches sich dann in gewissen Fehlern des Leders äussert, durch das Auftreten von sogenannter aktiver, und zwar Linksmilchsäure, verursacht wird.

Da die Bildung dieser Milchsäure durch Fermente verursacht wird, welche dieser Form der Milchsäure ganz eigentümlich sind, musste in den Fällen wo

solche aufgetreten ist und nachgewiesen wurde, die Frage nach der Herkunft dieser Fermente aufgeworfen werden.

Verfasser hatte erst Gelegenheit, dieser Frage näherzutreten, nachdem ihm im letzten Winter, in welcher Jahreszeit die abnorme Milchsäuregärung aufzutreten pflegt, wieder ein solcher Fall vorkam. Die angestellten Nachforschungen und Untersuchungen der bei dem Gerbeprozess in jenem Falle angewandten Brühen und Wässer ergaben, dass unzweifelhaft das benutzte Wasser bezw. die in demselben enthaltenen Bakterien als Erreger des abnormen Vorkommnisses anzusehen sind.

Verfasser kommt zum Schluss, dass, wenn ein Wasser Unregelmäßigkeiten in der Gerberei verursacht, es meist weniger seine Mineralbestandteile als sein Gehalt an Bakterien ist, welche bei ersteren in Betracht kommen und dass bei Beurteilung der Brauchbarkeit der Wässer für Gerbereizwecke der Befund der bakteriologischen Analyse wichtiger ist, als der der chemischen Analyse.

Leider besteht hierbei der Uebelstand, dass häufig der Gehalt der Wasser an Menge und Arten der Bakterien variieren kann, da er von meteorischen und noch anderen Faktoren stark beeinflusst werden kann, wodurch sich die Wirkung des Wassers zu verschiedenen Zeiten ändert. R. L.

### *Fasseier.*

W. EITNER. „Der Gerber“, No. 835, XXXV. Jahrg., 15. Juni 1909.

Von den Konservierungsmitteln für Fasseier ist das Kochsalz das gebräuchlichste, welches im garantierten Ausmasse von 12—15 Prozent den Dottern zugesetzt wird. Salz im angegebenen Prozentsatz konserviert Eigelb, welches frisch gefüllt und in gut geschlossenem Gefäss aufbewahrt wird, einige Zeit, es ist jedoch nicht im Stande solche Fäulnisfermente, die etwa infolge eines unreinen Geschirrs oder durch Hinzukommen auch nur eines faulen Dotters in die Fasseier geraten sind, unschädlich zu machen oder die Eier längere Zeit gesund zu erhalten, ebensowenig konserviert Kochsalz das Eigelb, welches der Luft oder dem Zutritt von Fermenten ausgesetzt ist.

Eine viel bessere, insbesondere länger andauernde Konservierung der Eidotter erreicht man, wie Verfasser seinerzeit in Anregung brachte, mit Borax oder Borsäure. Von Borax sind 3 Prozent, von Borsäure nur 1½ Prozent für ein dauerndes Haltbarmachen der Fasseier nötig. Auch Salizylsäure und die mit dieser verwandte Oxynaphtolsäure leisten in Zugaben von ½ bis 1 Prozent bei der Dotterkonservierung gute Dienste und verhalten sich bei der Gerbung indifferent, was bei der Wahl von Konservierungsmitteln berücksichtigt werden muss.

Der Dotter von Hühnereiern enthält im Mittel: 54% Wasser, 28% Fett (Eieröl), 18% Eiweisskörper, der Dotter von Enteneiern, die in neuerer Zeit viel zum Import gelangen, enthält im Mittel: 53% Wasser, 24% Fett, 23% Eiweisskörper.

Wenn von dem Wassergehalt der Eidotter abgesehen wird, so sind die andern beiden Bestandteile derselben, nämlich Fette und Eiweisskörper, in der

Glacé- und teilweise auch in der Chromlederfabrikation, jeder in seiner Art wirksam. Das Oel verleiht dem Leder Geschmeidigkeit und Zügigkeit und arbeitet demnach auf die wichtigsten Eigenschaften des Glacéleders hin. Die Eiweisskörper haben eine doppelte Funktion, und zwar bringen sie das Fett in feinste Verteilung, in welcher es am ausgiebigsten und egalsten wirkt, dann füllen sie das Leder und verleihen demselben Griff und Weichheit. Diese Wirkung wird mehr bei Chromleder erwünscht sein. Aus der Zusammensetzung der uns zu Gebote stehenden zwei Sorten von Dottern, nämlich Hühner- und Entendottern, und aus der Wirkungsart der dieselben zusammensetzenden Bestandteile, ist zu entnehmen, dass der Hühnerdotter vorteilhafter für Glacéleder ist, weil er mehr Oel enthält, hingegen ist für Chromleder der Entendotter vorzuziehen, da er mehr füllende Eiweisstoffe hat und das in ihm weniger vorhandene Oel durch die Fettstoffe des Lickers ergänzt wird.

Durch die Konservierung der Dotter mit Salz wird deren Wirkung weit herabgesetzt. Ein Hühnerdotter von der oben angegebenen Zusammensetzung würde mit 12% Salz konserviert nur mehr 20,6% Oel und 13,3% Eiweissstoff enthalten, bei einem Salzgehalt von 15% wäre der Oelgehalt 18,8%, der Eiweissgehalt 12,1%.

Da es Geflogenheit wurde, gelieferte Fasseier nur nach deren Gehalt an Oel zu kontrollieren, so kam das künstliche Versetzen der Fasseier mit fremden Fettstoffen in Aufnahme, um den verminderten Fettgehalt zu ergänzen, welche Manipulation, so weit es die Glacégerberei und Färberei anbelangt, eine sehr schädliche ist. Beim Anmachen der Garen, auch schon beim stärkeren Verdünnen geht das zugesetzte Fett, welches sich in der dicken Dottermasse verteilte, wieder zusammen und verursacht dann verschiedene Misstände. Da solches in Tropfen, oder wenn es ein festeres Fett ist in Klümpchen, in solcher Form nicht in das nasse Leder hineingeht, wird es auf der Oberfläche des Leders und zwar ganz unegal aufgetragen und bleibt dort sitzen, wobei es Fettflecke bildet. An solchen gefetteten Stellen greift dann beim Färben die Farbe schlecht und unegal, so dass das Leder fleckig wird. Um das Fett in der Dottermasse leichter zu verteilen und auch um dieselbe konsistenter zu machen, wird dieses auch als Seifenemulsion zugesetzt, was am allerungünstigsten ist, da diese Seifenemulsion durch den Alaun der Garen oder beim Färben durch den im Leder enthaltenen Alaun zerlegt wird, dann fettige Klumpen bildet, welche das Leder anpatzen und namentlich dessen Fleischseite verunstalten.

Für die vergleichende Beurteilung des Gebrauchswertes und damit auch des Gesteigungswertes zwischen Hühnerfasseiern und frischen Hühnerdottern diene folgendes:

- 1 Liter ungesalzene reine Fasseier sind gleich 66,6 Stück frischer Dotter.
- 1 Liter mit 12% Salz konservierte Fasseier sind gleich 49,1 Stück frischer Dotter.
- 1 Liter mit 15% Salz konservierte Fasseier sind gleich 45 Stück frischer Dotter.

R. L.

No. 373.

# Collegium.

28. VIII. 1909.

I. A. L. T. C. — I. V. L. I. C. — A. I. C. I. C.

Am 9. August 1909 verschied im 47. Lebensjahre nach zehntägigem schweren Krankenlager unser Mitglied

**Dr. Leopold Maschke**

Chemiker, Direktor des Chemisch-techn. Laboratoriums des Vereins Deutscher Gerber in Berlin. (Died: Dr. Leopold Maschke. — Décédé: Mr. le Dr. Leopold Maschke.)

## Le Tannin de l'écorce d'Eucalyptus occidentalis (écorce de Malleto).

*The tannin of the bark of Eucalyptus occidentalis (Mallet bark).*  
*Der Gerbstoff der Rinde von Eucalyptus occidentalis (Malletrinde).*

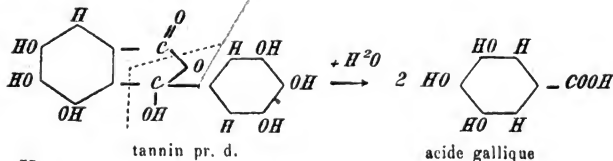
Par J. DEKKER.

Mémoire couronné par la Société hollandaise des Sciences à Harlem.

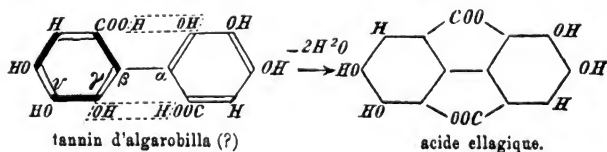
(Suite et fin.)

Voici comment on peut représenter, suivant les idées actuelles, ce qui se passe dans la formation d'acide gallique et d'acide ellagique aux dépens des tannins des deux premiers groupes.

I.



II.





remarquer que, dans l'étude de la constitution des tannins, on a fait trop peu attention à des faits concrets, comme la différence de composition élémentaire de divers dérivés, et qu'à plusieurs reprises on a basé des hypothèses relatives à la constitution des tannins, des classifications etc., sur des faits moins importants que ceux-là. Il en était ainsi en particulier pour les résultats de la fusion potassique, dans laquelle ne s'obtenaient généralement que des traces de substance cristalline, de sorte qu'il n'y avait aucune conclusion à en tirer.

### Fusion potassique.

Bien que les résultats de la fusion avec la potasse, obtenus par plusieurs auteurs qui ont étudié les tannins, fussent peu encourageants dans leur ensemble, j'ai pourtant soumis le tannin mallet à cette opération. J'ai pris 75 gr. de KOH, que j'ai fait fondre dans une cuvette en argent, et j'ai ajouté au liquide, par petites quantités, 5 gr. de tannin mallet; avant d'ajouter une nouvelle quantité j'attendais chaque fois que l'action eût cessé d'être violente. Lorsqu'il n'y eut presque plus de dégagement gazeux, je cessai de chauffer. Après refroidissement la masse fut dissoute dans l'eau, et la solution, acidifiée par de l'acide sulfurique dilué, fut secouée avec de l'éther. Le résidu d'éther se composait d'une masse résineuse, de couleur foncée. Celle-ci fut mélangée avec une solution de carbonate de sodium, filtrée et de nouveau traitée à l'éther. Après évaporation de l'éther il reste encore un résidu de couleur foncée, contenant des cristaux (j'estimais qu'il y en avait à peu près 100 mgr.). Ce reste fut rendu encore plus pur par dissolution dans l'eau et filtration. La solution brun clair finalement obtenue avait une odeur phénolée. Le chlorure ferrique la colorait en vert, et l'eau de chaux transformait cette couleur en un violet rougeâtre;  $\text{Fe SO}_4$  donnait une coloration bleue; le chlorhydrate de vanilline une couleur rouge; le vanadate d'ammonium une couleur bleue; le tungstate de sodium une couleur jaune; le molybdate d'ammonium une couleur orangée; le brome produisait un précipité orangé; l'acétate de plomb et le vinaigre de plomb donnaient des précipités; le nitrate d'argent était réduit. Ces réactions prouvent que j'avais obtenu un mélange de divers phénols, qu'il était impossible de séparer, vu la faible quantité de substance. Il semblait qu'il y avait surtout du pyrogallol. Je n'obtins pas d'acide cristallin (tel que l'acide protocatéchique).

Le résultat peu satisfaisant de cette expérience me fit chercher une meilleure méthode pour obtenir des produits de destruction. J'essayai un procédé qui avait déjà donné un bon résultat pour les constituants de l'extrait de filix. 35 gr. de tannin furent mélangés avec 70 gr. de poussière de zinc et 210 cm.<sup>3</sup> de soude caustique à 15%, et chauffés 2 jours de suite, chaque jour pendant 7 heures, dans un bain d'eau bouillante. Par élévation de température (accompagnée d'un dégagement d'hydrogène) la solution brun foncé devint d'un jaune clair. Après refroidissement l'excès de poussière de zinc fut séparé par filtration, et le liquide fut acidifié par l'acide sulfurique. Il se sépara ainsi une substance résineuse, qui ne fut pas isolée par filtration, afin de pouvoir extraire par agitation avec l'éther les inclusions cristallines qu'elle aurait pu contenir. Les traitements par l'éther furent poursuivis jusqu'à ce que ce liquide n'enlevait plus que de petites quantités de substance résineuse. La résidu de l'évaporation de l'éther était gras et présentait une faible odeur (d'acide buty-

rique). Ce reste fut repris par l'eau, la solution fut filtrée et évaporée jusqu'à être réduite à un petit volume, puis de nouveau traitée à l'éther; le résidu d'évaporation de l'éther fut dissous dans l'eau, puis de nouveau traité à l'éther, et cette opération fut répétée jusqu'à ce qu'il ne restait plus qu'une solution aqueuse faiblement colorée. Cette solution abandonna petit à petit des cristaux, que je recueillis; je constatai qu'ils se dissolvaient dans le carbonate de sodium en mettant de l'anhydride carbonique en liberté; la solution se colorait peu à peu en vert. La solution aqueuse des cristaux se colorait en rouge par KCN. Séchés à 100°, les cristaux fondaient à 222°. Il résulte de tout ceci que les cristaux étaient de l'acide gallique. La quantité en était trop faible pour permettre d'en faire une analyse élémentaire. Le liquide décanté des cristaux fut alcalinisé par le carbonate de sodium et secoué avec de l'éther. Le résidu d'éther était cristallin et blanc; p. d. f. 219°. Le chlorhydrate de vanilline lui donnait une couleur rouge; le réactif de Weselsky (acétate d'aniline +  $\text{KNO}_3$ ) produisait un précipité rouge vermillon.  $\text{FeCl}_3$  donnait une coloration violette, qui passait au jaune par l'action de l'acide sulfurique. Par chauffage avec le chloroforme et la potasse il se formait un liquide rouge jaunâtre. Toutes ces réactions correspondent exactement à celles de la phloroglucine. La solution, complètement privée de phloroglucine par l'éther, donna, après acidification par l'acide sulfurique, encore une petite quantité d'acide gallique.

Ainsi donc, bien que j'eus obtenu de cette façon deux produits bien caractérisés, la formation de ces produits doit pourtant être attribuée à une réaction accessoire. De beaucoup la plus grande partie du produit de la réaction se composait de la substance noire, résineuse, mentionnée ci-dessus. Je tentai vainement d'extraire encore de cette masse, par l'action de divers solvants, une substance cristalline. Il me semble qu'il n'y a pas du tout lieu de baser sur ces résultats des spéculations au sujet de la composition du tannin, ainsi qu'on l'avait fait antérieurement (Etti, tannin d'écorce de chêne).

#### Epreuve de chauffage.

Une épreuve qui manque rarement dans un examen de tannin est le chauffage du tannin à une température déterminée, et l'analyse des corps qui se sont éventuellement formés. Mais il ne peut être véritablement question d'analyse que pour le produit de décomposition du tannin proprement dit. Car, dans ces conditions, ce tannin est transformé en pyrogallol bien que le rendement en pyrogallol soit bien inférieur à la quantité calculée, de sorte que la réaction s'accomplit d'une façon bien moins complète que pour l'acide gallique. Certains autres tannins ont également donné du pyrogallol, d'autres encore, par contre, de la pyrocatechine. Mais les quantités des produits formés restent toujours bien au-dessous de ce que donne le tannin pr. d. Aussi ces substances n'ont-elles été identifiées, pour la plupart, que par une seule réaction qualitative (et pas toujours la plus caractéristique), tout comme dans le cas de la fusion potassique (voir Trimble: the Tannins<sup>1)</sup>).

<sup>1)</sup> Trimble aussi donne, pour distinguer les produits de décomposition des tannins: acide pyrocatechique, phloroglucine, pyrocatechine et pyrogallol, un certain nombre de réactions qui sont certainement insuffisantes. C'est par cette façon défectueuse d'analyser que l'on peut expliquer comment il crut trouver de l'acide protocatechique comme produit accessoire de la formation du rouge du tannin d'écorce de chêne.

Afin de ne négliger aucun moyen pour arriver à la connaissance de la composition du tannin mallet, j'ai appliqué à cette substance l'épreuve de chauffage suivante. 5 gr. de tannin furent dissous dans 25 gr. de glycérine, et la solution fut chauffée à 160°; après que la température eut été maintenue à 160° pendant 20 minutes, elle fut portée à 190° et maintenue à cette hauteur pendant 3 minutes. Après refroidissement, la solution fut étendue d'un peu d'eau, et agitée avec de l'éther à diverses reprises. Le faible résidu d'éther fut épuisé par l'eau et la solution ainsi obtenue fut filtrée. La solution concentrée laissa par cristallisation une trace d'une substance cristallisée, dont la solution aqueuse donna, avec le chlorure ferrique, le sulfate ferreux, l'eau de chaux et le nitrate d'argent, incontestablement les réactions du pyrogallol; le précipité que l'eau de brome produisit dans la solution fit supposer en outre la présence d'un autre corps de la nature d'un phénol.

Le liquide aqueux, fourni par la distillation sèche de 10 gr. de tannin, présenta des réactions tout à fait semblables.

Ainsi donc, bien que la présence d'une petite quantité de pyrogallol ait été décelée avec une assez grande certitude dans le produit du chauffage, il n'est pas du tout prouvé par là que d'autres phénols y fassent défaut; au contraire, leur présence est même probable.

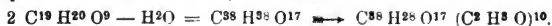
#### Distillation sur la poussière de zinc.

Le fait, qu'en distillant du tannin en présence de poussière de zinc Nierenstein obtint du diphénylméthane, me fit espérer d'arriver également à un pareil produit, aisément reconnaissable en partant du rouge mallet. En effet, certaines propriétés de cette substance me faisaient songer à un dérivé de l'oxyanthraquinone. 3 gr. de rouge furent donc distillés avec de la poussière de zinc, dans un courant d'hydrogène, suivant la méthode décrite dans le „Praxis des organischen Chemikers“ de Gattermann. Comme résultat j'obtins une minime quantité d'une substance cristalline, incolore, fusible à 70°, peut-être du diphényle.

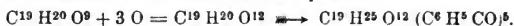
#### Aperçu des résultats obtenus.

1. Le tannin d'écorce d'Eucalyptus occidentalis Endl. a une composition représentée par la formule empirique n ( $C^{19} H^{20} O^9$ ).

2. On peut acétyler cette substance et on obtient alors un produit dont la composition est:  $C^{38} H^{28} O^{17}$  ( $C^2 H^3 O$ )<sup>10</sup>.



3. Un benzoate fut obtenu suivant l'équation:



4. L'eau de brome précipite de la solution aqueuse une substance, où Br a probablement pénétré dans le noyau.

5. Par ébullition avec de l'acide sulfurique dilué, le tannin mallet donne naissance au rouge mallet, peu soluble dans l'eau, et à des traces d'acide gallique; mais il ne se forme pas de sucre.



6. La composition empirique du rouge mallet est  $C^{57} H^{50} O^{22}$ . La formation aux dépens du tannin peut être représentée par



7. Le rouge mallet s'acétyle en donnant  $C^{57} H^{55} O^{23} (C^2 H^3 O)^{15}$ .

8. En chauffant le tannin avec de la poussière de zinc et une solution de soude caustique à 15%, obtient de faibles quantités d'acide gallique et de phloroglucine, ainsi qu'une notable quantité d'une substance foncée, résineuse.

9. La distillation sèche donne du pyrogallol et des traces d'autres phénols.

10. La distillation avec de la poussière de zinc donna des traces d'une substance à odeur aromatique et fondant à 70°, probablement du diphényle.

### Conclusion.

Les nouvelles connaissances que ces recherches ont ajoutées à la chimie des tannins sont en résumé les suivantes.

Seule la précipitation fractionnée par et dans des liquides neutres peut donner des tannins quelque peu purs.

En acétylant les tannins de la façon ordinaire, on leur enlève en même temps de l'eau; le produit formé ne contient pas de groupements acides.

Le processus de benzoïlation en liquide alcalin produit une oxydation considérable.

Dans la formation du rouge, les groupements hydroxyliques ne prennent aucune part notable à la réaction. Il ne se forme pas de sucre.

Le chauffage avec de la poussière de zinc et une solution de soude caustique donne de meilleurs résultats que la fusion potassique ordinaire.

Enfin, je ne prétends pas que ces faits s'appliquent à tous les tannins; j'ai tout simplement voulu y fixer l'attention, parce que leur connaissance peut être utile dans l'étude d'autres tannins.

Laboratoire du Musée Colonial à Harlem.

## Ueber negative Adsorption und die Bestimmung der Schwellwirkung von Säuren auf Hautpulver und Blösse.<sup>1) 2)</sup>

*Negative absorption and the estimation of the plumping effect of acids on hide-powder and pelt. — Sur l'adsorption négative et la détermination du gonflement de la poudre de peau et de la tripe par les acides.*

Von Prof. Dr. EDMUND STIASNY.

Das Studium der Adsorptionsvorgänge hat für den Lederindustrie-Chemiker grosse Bedeutung. Denn es lässt sich durch viele Argumente die

<sup>1)</sup> Nach gütigst vom Verfasser eingesandtem Sonder-Abdruck aus dem Fachblatt „Der Gerber“ Jahrgang 1909.

<sup>2)</sup> Vortrag, gehalten in der Sitzung der österr.-ungar. Sektion des I. V. L. I. C. am 11. Juni 1909.

Auffassung stützen, dass die Gerbwirkung im Wesen ein Adsorptionsvorgang ist, bei welchem ein mehr oder weniger kolloid gelöster Stoff durch die oberflächenwirksame Blösse aufgenommen und durch sekundäre Veränderungen unauswaschbar gemacht wird. Diese Irreversibilität scheint durch den Kolloidcharakter des gerbenden Stoffes bedingt zu sein; denn krystallöide Stoffe werden — wie bekannt — reversibel absorbiert.

Die Beziehungen zwischen Kolloidcharakter und Adsorption sind aber durchaus nicht geklärt; es wäre z. B. unrichtig, wenn man eine Proportionalität zwischen dem Grad des Kolloidcharakters und dem Grad der Adsorbierbarkeit annehmen würde. Es scheint vielmehr, dass jene Stoffe, die sich als Uebergangsglieder zwischen den reinen Krystalloiden und den ausgesprochenen Kolloiden erweisen, reichlich adsorbiert werden und als gerbende Substanzen wertvoll sind, während die krystalloiden und die hochgradig kolloiden Stoffe hierzu nicht geeignet erscheinen; die Krystalloiden wegen der erwähnten Reversibilität des Vorganges, die rein Kolloiden wegen des vielfach beobachteten Mangels jeglicher Adsorbierbarkeit.

Es lässt sich z. B. zeigen, dass das Hydrosol des Eisenhydroxyds von Hautpulver nicht aufgenommen wird, und dass auch — wie Herzog und Adler<sup>1)</sup> nachwiesen — Eialbumin nicht adsorbierbar ist.

In solchen Fällen nimmt der oberflächenwirksame Stoff wohl das Lösungsmittel, nicht aber den gelösten Stoff auf, so dass sich die Konzentration des letzteren in der zurückbleibenden Lösung erhöht zeigt. Solche Erscheinungen nennt man bekanntlich negative Adsorption.

Bisher sind Fälle von negativer Adsorption nur spärlich beobachtet worden, ja es gibt auch heute noch Fachleute, welche das Vorkommen derselben überhaupt in Abrede stellen (siehe E. Tezner und J. Roska, Zeitschrift für physiologische Chemie Bd. 56, S. 495 [1908]). Auch Herzog glaubt, dass bei stofflich einheitlichem Material negative Adsorption nicht auftritt (Zeitschrift für physiologische Chemie Bd. 57, S. 315 [1908]); nach Herzog muss ein quellbarer Stoff mit einer semipermeablen Membran umgeben sein (permeabel für das Lösungsmittel, impermeabel für den gelösten Stoff), um die Erscheinung der negativen Adsorption zu ermöglichen. Herzog schloss dies aus seinen mit J. Adler (l. c.) ausgeführten Versuchen mit chromiertem Hautpulver, wobei er die chromgegerbte Faser als mit semipermeabler Membran umgeben annimmt; ferner aus seinen mit A. Polotzky ausgeführten Versuchen mit Formaldehyd-Gelatine, in welcher er ebenfalls ein im obigen Sinne geeignetes Material sieht.

Diese Anschauung Herzog's lässt sich durch einen einfachen Versuch widerlegen, indem man weisses Hautpulver mit Eialbuminlösung zusammenbringt. Dabei ergibt sich, dass ebenfalls negative Adsorption stattfindet und zwar — entsprechend der grösseren Quellbarkeit von weissem Hautpulver gegenüber chromiertem — in noch höherem Grade als bei chromiertem Hautpulver. In weissem Hautpulver liegt aber ein stofflich einheitliches Material vor, das nicht von einer semipermeablen Membran umgeben ist, also nicht die Herzog'schen Bedingungen erfüllt.

<sup>1)</sup> Kolloidzeitschrift II (1909) Suppl. S. III.

Herr Lothar Gödel erhielt bei den diesbezüglichen Versuchen mit Eieralbuminlösung und Hautpulver folgende Ergebnisse:

Verwendet wurde eine mit etwas Chloroform versetzte Eieralbuminlösung, die nach mehrmaligem Filtrieren durch Glaswolle vollständig klar war. 10 cm<sup>3</sup> dieser Lösung gaben einen Trockenrückstand von 91·5 mg.

Nun wurden 3 g trockenes weisses Hautpulver (13·5% H<sub>2</sub>O) mit 50 cm<sup>3</sup> dieser Eieralbuminlösung über Nacht stehen gelassen, abdekantiert und durch ein Filter gegossen. 10 cm<sup>3</sup> des Filtrats gaben 107 mg Trockenrückstand.

Berechnung: 50 cm<sup>3</sup> der ursprünglichen Eieralbuminlösung gaben 0·4575 g Rückstand, 1 cm<sup>3</sup> des Filtrats gab 0·0107 g Rückstand.

Unter der Annahme, dass kein Albumin adsorbiert wurde, ergibt sich als Volumen der Aussenflüssigkeit:  $0·4575 : 0·0107 = 42·76$  cm<sup>3</sup>.

Ursprüngliches Volumen der Albuminlösung. . . . .	50·0	cm <sup>3</sup>
Wassergehalt des Hautpulvers . . . . .	0·406	cm <sup>3</sup>
	<u>50·406</u>	cm <sup>3</sup>
Volumen der Aussenflüssigkeit nach dem Versuch . . . . .	42·76	cm <sup>3</sup>
Demnach wurden vom Hautpulver aufgenommen . . . . .	7·646	cm <sup>3</sup> H <sub>2</sub> O
Das Hautpulver enthielt also . . . . .	<u>7·646</u>	100
nach dem Versuch . . . . .	10·646	= 71·8% H <sub>2</sub> O

Analog wurden 3 g chromiertes Hautpulver (12·8% H<sub>2</sub>O) mit 50 cm<sup>3</sup> Eieralbuminlösung behandelt und in 10 cm<sup>3</sup> des Filtrats 100·5 mg Trockenrückstand gefunden; hieraus berechnet sich: 4·83 cm<sup>3</sup> aufgenommene Wassermenge d. h. ein Wassergehalt des Hautpulvers (nach dem Versuch) von 61·7% H<sub>2</sub>O.

Wie zu erwarten, nahm chromiertes Hautpulver weniger Wasser auf als weisses, und letzteres zeigt deshalb die Erscheinung der negativen Adsorption in erhöhtem Masse.

Zu übereinstimmenden Zahlen gelangt man, wenn man weisses resp. chromiertes Hautpulver zuerst mit einer bekannten, überschüssigen Wassermenge durchfeuchtet und dann die Albuminlösung zusetzt. Das Filtrat zeigt dann natürlich eine Verringerung im Trockenrückstand von 10 cm<sup>3</sup>, aber eine Verringerung, die nur durch einen Teil des ursprünglich zugesetzten Wassers bedingt ist. Der andere Teil desselben wird zur Quellung des Hautpulvers verwendet und kommt für die Verdünnung der äusseren Lösung nicht in Betracht. Sein Betrag bildet ein Mass für die negative Adsorption.

Versuch: 3 g weisses Hautpulver wurden mit 10 cm<sup>3</sup> Wasser 1 Stunde durchfeuchtet, dann mit 50 cm<sup>3</sup> Eieralbuminlösung über Nacht stehen gelassen. 10 cm<sup>3</sup> des Filtrats gaben 80 mg Trockenrückstand.

Berechnung: 50 cm<sup>3</sup> der ursprünglichen Albuminlösung gaben 0·4575 g Trockenrückstand. 1 cm<sup>3</sup> des Filtrats gab 0·0080 mg Trockenrückstand.

(Schluss folgt.)

No. 374.

# Collegium.

4. IX. 1909.

## Prüfung des Zeuthen'schen Verfahrens.

*Examination of Zeuthen's method. — Examen du procédé Zeuthen.*

Von Prof. Dr. JOHANNES PAESSLER.

MITTEILUNGEN AUS DER DEUTSCHEN VERSUCHS-ANSTALT FÜR LEDER.  
INDUSTRIE ZU FREIBERG IN SA.

Bei der Redaktion eingelaufen am 26. VIII. 1909.

Zeuthen hat im Collegium (1908, Seite 366) in einer Arbeit „Die Bestimmung der Nichtgerbstoffe“ einen sehr beachtenswerten Vorschlag zur Verbesserung der offiziellen Schüttelmethode gemacht. Er schlägt vor, das bereits chromierte Hautpulver zu verwenden, das Auswaschen aber, im Gegensatz zum offiziellen Verfahren, bei der für jede Einzelbestimmung erforderlichen Hautpulvermenge (5,5 g Trockensubstanz) in der Procter'schen Filterglocke vorzunehmen, das nasse Hautpulver zu wiegen, das Gewicht auf 40,5 g (5,5 g Trockensubstanz plus 35 g Wasser zu ergänzen und nunmehr die Entgerbung bei 100 ccm Gerbstofflösung auszuführen. Dieses Verfahren hat den grossen Vorzug, dass es ein zuverlässigeres quantitatives Arbeiten als bei der offiziellen Methode gestattet, weil die für jede Bestimmung erforderliche Hautpulvermenge für sich abgewogen und für sich ausgewaschen wird und Substanzverluste ausgeschlossen sind; ausserdem ist die Ausführung viel einfacher, sodass dieses Verfahren, namentlich in Betriebslaboratorien viele Vorteile bietet. Der Zeuthen'sche Vorschlag bedingt keine grundsätzliche Aenderung des offiziellen Verfahrens, sondern bedeutet lediglich eine wesentliche Verbesserung der Vorbereitung des Hautpulvers für die Entgerbung, sodass man schon von vornherein erwarten muss, dass bei Anwendung dieses Verfahrens keine anderen Ergebnisse erhalten werden als bei dem offiziellen Verfahren. Das bereits chromierte Hautpulver liefert, wie durch die Arbeiten der Deutschen Analysenkommission schon wiederholt dargelegt worden ist (Collegium 1908, Seite 209 ff. und Seite 383 ff.) dieselben Ergebnisse wie ein erst vor der Verwendung chromiertes und alsdann ausgewaschenes Hautpulver. Im Uebrigen weicht Zeuthen von dem offiziellen Verfahren noch darin ab, dass er für jede Einzelbestimmung nur soviel Hautpulver verwendet als 5,5 g Trockensubstanz entspricht und dass er das Gewicht des im nassen Hautpulver enthaltenen Wassers auf 35 g ergänzt gegenüber 20 g bei der offiziellen Methode. Wegen seiner grossen Vorzüge ist das Zeuthen'sche Verfahren in der Freiburger Versuchsanstalt eingehend geprüft worden. Bereits auf der Brüsseler Konferenz habe ich auf dieses Verfahren aufmerksam gemacht und seine Prüfung empfohlen. Ich habe ferner einige kleine Aenderungen an dem Zeuthen'schen Verfahren vorgeschlagen, um auf diese Weise die bereits erwähnten kleinen Abweichungen von der offiziellen Methode zu beseitigen. Wenn nach meinen Erfahrungen diese Abweichungen auch keine anderen Ergebnisse bedingen, so ist es doch besser, von vornherein Einwände, die man

deswegen erheben könnte, vollständig auszuschliessen. Zeuthen hatte die Verwendung von 5,5 g austatt 6,5 g Hautpulver-Trockensubstanz vorgeschlagen, weil die Filterglocken von der üblichen Grösse die letztere Menge nicht gut fassen oder weil sie sonst so fest gestopft werden müssen, dass das Auswaschen nicht in der gewünschten Weise vor sich geht. Auf Grund der Zeuthen'schen Ergebnisse und eigener Erfahrungen habe ich die Ueberzeugung, dass die Verwendung von 5,5 g Hautpulver-Trockensubstanz ausreichend ist; trotzdem bin ich der Ansicht, dass man sich in diesem Punkte an die offiziellen Vorschriften halte und 6,5 g Hautpulver-Trockensubstanz verwenden soll. Wenn man sich aus den Filterglocken, die in ihren Grössen schwanken, die grössten aussucht, bereitet die Verwendung von 6,5 g keine Schwierigkeiten. Um nicht zu fest stopfen zu müssen, habe ich die für das Auswaschen nach Zeuthen erforderlichen Filterglocken in der letzten Zeit etwas grösser herstellen lassen. Diese Glocken haben einen lichten Durchmesser von 3 cm und bis zum Beginn der Verjüngung eine Höhe von 8,5 cm. Zeuthen ergänzt nach dem Auswaschen das im Hautpulver enthaltene Wasser auf 35 g, sodass hierdurch eine etwas stärkere Verdünnung als bei der offiziellen Methode herbeigeführt wird. Ich werde später zeigen, dass durch diese grössere Verdünnung das Ergebnis nicht beeinflusst wird. Da sich diese jedoch vermeiden lässt, soll man meines Erachtens die Arbeitsweise auch in diesem Punkt vollständig an das offizielle Verfahren anlehnen. Ich habe die stärkere Verdünnung dadurch umgangen, dass ich nach dem Auswaschen die Filterglocke mit einer Saugflasche verwende und dann mit Hilfe der Wasserluftpumpe soviel Wasser wie irgend möglich absauge. Auf diese Weise lässt es sich in den meisten Fällen erreichen, dass das Hautpulver nicht mehr als 20 g Wasser aufgesogen enthält. Nur bei einer Partie von Hautpulver, das die Neigung zum Quellen in ausgesprochener Weise zeigte, war dies nicht möglich. Führt man das Zeuthen'sche Verfahren mit den beiden kleinen Abänderungen aus, so gleicht es in seinen Grundzügen der offiziellen Methode, nur kommt das bereits fertig chromierte Hautpulver zur Verwendung, ferner werden die löslichen Stoffe auf andere, und zwar wesentlich einfachere und zuverlässigere Weise entfernt, sodass die offizielle Schüttelmethode unter Berücksichtigung des Zeuthen'schen Auswaschverfahrens den Ansprüchen, die man bei Ausführung von quantitativen Analysen zu stellen gewohnt ist, besser genügt.

Die Deutsche Analysenkommission hat sich in ihren Arbeiten auch bereits mit der Prüfung des Zeuthen'schen Verfahrens beschäftigt und vergleichende Analysen ausgeführt. Die Ergebnisse sind im letzten Berichte dieser Kommission veröffentlicht worden (Collegium 1909, Seite 201 ff.). Die Deutsche Sektion hat auf der im Juni d. J. in Frankfurt a. M. abgehaltenen Sitzung bei der Besprechung dieser Ergebnisse, die als günstig zu bezeichnen waren, beschlossen, dass die Mitglieder sich mit diesem Verfahren eingehend befassen möchten, damit bis zur nächsten für den September d. J. geplanten Sitzung weitere Erfahrungen vorliegen. Die Versuchsanstalt hat sich inzwischen nochmals eingehend mit dem Zeuthen'schen Verfahren beschäftigt. Die Ergebnisse dieser Prüfungen will ich in Folgendem mitteilen.

Sämtliche Ergebnisse sind mit Ausnahme derjenigen, die mit einem \* versehen sind und bei denen 5,5 gr. Hautpulver-Trockensubstanz verwendet wurde, unter Verwendung von 6,5 g Hautpulver-Trockensubstanz und durch Auswaschen mit etwa 30 ccm Wasser erhalten worden. Zunächst wurde bei

einer grösseren Anzahl von Gerbmateriale und Gerbeextrakten der Nichtgerbstoffgehalt nach der offiziellen Methode (mit Verwendung von Freiburger weissem Hautpulver nach dem Chromieren) und nach dem Zeuthen'schen Verfahren mit einer Ergänzung der Wassermenge auf 35 ccm und ferner mit einer solchen auf 20 ccm bestimmt, und zwar meist doppelt. Die hierbei erhaltenen Ergebnisse befinden sich in der Zusammenstellung 1.

**Zusammenstellung 1.**  
**Nichtgerbstoffgehalte.**

	A. Nach der offiziellen Schüttel-Methode			B. Nach dem Zeuthen'schen Verfahren			C. Nach dem Zeuthen'schen Verfahren		
				Ergänzung auf 35 ccm			Ergänzung auf 20 ccm		
	a o/o	b o/o	Mittel o/o	a o/o	b o/o	Mittel o/o	a o/o	b o/o	Mittel o/o
1. Quebrachholz* . . .	3.1	3.2	<b>3.15</b>	2.8	3.2	<b>3.0</b>	2.7	2.8	<b>2.75</b>
2. Fichtenextrakt* . . .	15.6	15.6	<b>15.6</b>	14.2	14.7	<b>14.45</b>	15.6	—	<b>15.6</b>
3. Kastanienextrakt* . .	13.3	—	<b>13.3</b>	13.9	—	<b>13.9</b>	14.0	—	<b>14.0</b>
4. Quebrachoextrakt* . .	6.2	6.6	<b>6.4</b>	6.2	6.3	<b>6.25</b>	6.5	—	<b>6.5</b>
5. Eichenrinde . . . . .	2.3	3.0	<b>2.65</b>	2.2	2.7	<b>2.45</b>	2.5	2.7	<b>2.6</b>
6. „ . . . . .	7.4	7.5	<b>7.45</b>	6.8	6.8	<b>6.8</b>	6.7	6.8	<b>6.75</b>
7. Fichtenrinde . . . . .	9.4	9.5	<b>9.45</b>	9.0	9.1	<b>9.05</b>	8.8	9.2	<b>8.0</b>
8. Valonea . . . . .	14.4	14.4	<b>14.4</b>	13.0	13.2	<b>13.1</b>	13.0	13.1	<b>13.05</b>
9. „ . . . . .	14.7	15.3	<b>15.0</b>	14.1	14.3	<b>14.2</b>	13.6	14.0	<b>13.8</b>
10. Trillo . . . . .	16.3	16.9	<b>16.6</b>	15.3	16.6	<b>15.95</b>	15.1	17.8	<b>16.45</b>
11. Entkern. Myrobalanen	23.3	23.7	<b>23.5</b>	23.7	22.5	<b>23.1</b>	21.8	21.7	<b>21.75</b>
12. Malletrinde . . . . .	12.2	12.6	<b>12.4</b>	12.1	12.1	<b>12.1</b>	11.7	11.8	<b>11.75</b>
13. Sumach . . . . .	16.5	18.0	<b>17.25</b>	16.0	17.0	<b>16.5</b>	16.2	16.8	<b>16.5</b>
14. „ . . . . .	18.3	17.7	<b>18.0</b>	17.5	17.2	<b>17.35</b>	17.7	17.4	<b>17.55</b>
15. Lentiscus-Blätter . . .	18.6	20.2	<b>19.4</b>	18.1	19.3	<b>18.7</b>	18.1	20.8	<b>19.45</b>
16. Eichenholzextrakt . . .	15.1	15.6	<b>15.35</b>	15.1	15.6	<b>15.35</b>	15.1	15.4	<b>15.25</b>
17. Kastanienholzextrakt . .	14.9	—	<b>14.9</b>	14.5	—	<b>14.5</b>	14.4	—	<b>14.4</b>
18. „ . . . . .	10.9	11.1	<b>11.0</b>	11.1	11.5	<b>11.3</b>	11.3	11.5	<b>11.4</b>
19. „ . . . . .	11.8	12.2	<b>12.0</b>	12.7	13.3	<b>13.0</b>	12.1	12.4	<b>12.25</b>
20. „ . . . . .	10.1	10.7	<b>10.4</b>	9.6	10.1	<b>9.85</b>	9.6	9.7	<b>9.65</b>
21. Quebrachoextr., fest . .	6.0	—	<b>6.0</b>	5.8	—	<b>5.8</b>	5.5	—	<b>5.5</b>
22. „ . . . . .	9.6	9.6	<b>9.6</b>	8.9	—	<b>8.9</b>	8.9	—	<b>8.9</b>
23. „ . . . . .	6.8	6.8	<b>6.8</b>	6.4	6.4	<b>6.4</b>	6.4	6.9	<b>6.65</b>
24. Sumachextrakt . . . . .	28.8	29.4	<b>29.1</b>	28.2	29.4	<b>28.8</b>	28.3	29.2	<b>28.75</b>
Mittel: . . . . .	—	—	<b>12.9</b>	—	—	<b>12.5</b>	—	—	<b>12.5</b>

Aus diesen Ergebnissen ist zu ersehen, dass bei 1—4, bei denen bei der Zeuthen'schen Methode nur 5,5 g Hautpulver-Trockensubstanz verwendet wurden, der Nichtgerbstoffgehalt hierdurch nicht beeinflusst wird. Doch erscheint es aus den weiter oben angegebenen Gründen richtiger, auch beim Zeuthen'schen Verfahren 6,5 g Hautpulver-Trockensubstanz, wie bei der

offiziellen Methode zu verwenden; bei 5—24 ist auch dies der Fall gewesen. Die meisten Nichtgerbstoffbestimmungen sind, wie die Zusammenstellung zeigt, doppelt ausgeführt worden. Bei den Gerbmaterien sind hierzu nicht die

**Zusammenstellung 2a.**  
**Nichtgerbstoffgehalte.**

	A			B			Unterschied zwischen A und B
	Nach der offiziellen Schüttelmethode			Nach dem Zeuthen- schen Verfahren			
	a	b	Mittel	a	b	Mittel	
	o/o	o/o	o/o	o/o	o/o	o/o	o/o
1. Eichenrinde . . . .	6.0	6.0	6.0	6.0	6.2	6.1	+ 0.1
2. " . . . .	6.0	6.8	6.4	5.6	6.8	6.2	— 0.2
3. Weidenrinde . . . .	11.1	11.3	11.2	11.5	11.6	11.55	+ 0.35
4. " . . . .	11.6	—	11.6	11.5	—	11.5	— 0.1
5. Fichtenrinde . . . .	10.8	10.2	10.5	10.9	10.5	10.7	+ 0.2
6. Mimosenrinde . . . .	9.1	8.5	8.8	8.8	8.2	8.5	— 0.3
7. Mangrovenrinde . . .	10.1	10.6	10.35	10.2	10.0	10.1	— 0.25
8. " . . . .	11.4	11.2	11.3	11.2	10.9	11.05	— 0.25
9. " . . . .	12.0	12.5	12.25	12.1	11.8	11.95	— 0.3
10. " . . . .	10.7	10.1	10.4	10.9	10.4	10.6	+ 0.2
11. " . . . .	13.1	13.2	13.15	12.8	12.6	12.7	— 0.45
12. " . . . .	13.2	14.6	13.9	13.0	14.8	13.9	+ 0
13. " . . . .	11.6	10.7	11.15	12.8	10.7	11.75	+ 0.6
14. " . . . .	10.9	11.2	11.05	11.1	11.3	11.2	+ 0.15
15. " . . . .	14.3	12.3	13.3	13.1	12.7	12.9	— 0.4
16. " . . . .	15.7	—	15.7	15.7	—	15.7	+ 0
17. " . . . .	14.1	12.2	13.15	14.2	12.7	13.45	+ 0.3
18. Valonea . . . . .	14.8	15.0	14.9	14.2	15.0	14.6	— 0.3
19. " . . . .	12.5	13.9	13.2	12.5	14.6	13.55	+ 0.35
20. Myrobalanen . . . .	20.0	20.3	20.15	19.7	19.8	19.75	— 0.4
21. " entkernt . . . . .	19.4	19.6	19.5	19.6	19.6	19.6	+ 0.1
22. Dividivi . . . . .	21.2	19.4	20.3	20.2	18.6	19.4	— 0.9
23. " . . . .	28.0	27.1	27.55	26.8	25.9	26.35	— 0.8
24. Quebracho . . . . .	2.9	3.0	2.95	3.0	3.5	3.25	— 0.3
25. " . . . .	1.3	1.7	1.5	1.3	1.4	1.35	— 0.15
26. Sumach . . . . .	16.3	17.0	16.65	16.4	17.4	16.9	+ 0.25
27. " . . . .	17.4	17.6	17.5	17.2	17.5	17.35	— 0.15
28. " . . . .	17.5	17.6	17.55	17.6	17.9	17.55	+ 0.2
29. " . . . .	16.6	18.0	17.3	16.3	17.4	16.85	— 0.45
30. Unbekannte Rinde . .	0.7	0.8	0.75	0.7	1.1	0.9	+ 0.15
31. Ausgelaugtes Material	1.8	—	1.8	1.9	—	1.9	+ 0.1
32. " " . . . . .	2.1	2.3	2.2	2.2	2.3	2.25	+ 0.05
33. " " . . . . .	2.4	3.5	2.95	2.4	3.5	2.95	+ 0
Mittel:	—	—	11.73	—	—	11.65	—

gleichen Lösungen, sondern zwei getrennt nebeneinander hergestellte Lösungen verwendet worden, sodass diese also auch einen verschiedenen Nichtgerbstoffgehalt aufweisen können. Bei den Gerbmaterien weichen infolgedessen die Nichtgerbstoffgehalte, die auf die gleiche Weise bestimmt worden sind, in manchen Fällen stärker von einander ab, als es sonst der Fall ist. Bei diesen Materialien dürfen aus diesem Grunde nur die Mittelwerte zu einem Vergleich herangezogen werden. Es zeigt sich zunächst, dass es bei der Zeuthen'schen Methode gleichgültig ist, ob das im Hauptpulver enthaltene Wasser auf 20 oder auf 35 cem ergänzt wird. Es treten mitunter Unterschiede auf, aus denen jedoch keine Gesetzmässigkeit zu erkennen ist. Im Mittel kommt man auf die gleichen Werte. Vergleicht man die nach dem Zeuthen'schen Verfahren erhaltenen Werte mit denen nach der offiziellen Methode, so findet man, dass die letztere in den meisten Fällen etwas höhere Nichtgerbstoffgehalte ergibt,

**Zusammenstellung 2b.**  
**Nichtgerbstoffgehalte.**

	A			B			Unterschied zwischen A und B
	Nach der offiziellen Schüttelmethode			Nach dem Zeuthen- schen Verfahren			
	a	b	Mittel	a	b	Mittel	
	o/o	o/o	o/o	o/o	o/o	o/o	o/o
1. Kastanienextrakt . .	9.6	10.1	9.85	9.6	10.1	9.85	+ 0
2.       "       . .	13.5	14.1	13.8	13.5	14.1	13.8	+ 0
3. Quebrachoextr., fest .	8.6	9.0	8.8	8.8	9.2	9.0	+ 0.2
4.       "       flüssig	6.4	6.5	6.45	6.3	6.4	6.35	— 0.1
5.       "       fest .	24.8	25.9	25.35	24.8	25.9	25.35	+ 0
6.       "       flüssig	13.9	14.2	14.05	13.9	14.2	14.05	+ 0
7.       "       fest .	24.8	25.6	25.2	25.0	26.0	25.5	+ 0.3
8.       "       " .	6.2	6.8	6.5	6.2	6.6	6.4	— 0.1
9.       "       " .	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	+ 0
10.       "       " .	25.5	26.2	25.85	25.5	25.5	25.5	— 0.35
11.       "       flüssig	7.2	7.5	7.35	7.0	7.4	7.2	— 0.15
12.       "       " .	14.7	14.6	14.65	13.4	13.2	13.3	— 1.35
13.       "       " .	5.2	5.4	5.3	5.2	6.0	5.6	+ 0.3
14.       "       " .	5.6	6.0	5.8	5.6	5.7	5.65	— 0.15
15.       "       " .	4.0	4.4	4.2	4.2	4.5	4.35	+ 0.15
16.       "       " .	7.5	7.8	7.65	7.2	8.0	7.6	+ 0.05
17. Cellulose-Extrakt .	28.4	28.7	28.55	27.7	28.0	27.85	+ 0.7
18. Nicht näher bez. Extr.	14.5	15.3	14.9	14.5	14.8	14.65	— 0.25
19.       "       "       "       "	9.7	9.8	9.75	9.7	9.9	9.8	+ 0.05
20.       "       "       "       "	8.5	9.3	8.9	8.5	9.0	8.75	— 0.15
21.       "       "       "       "	12.6	12.8	12.7	12.9	12.9	12.9	+ 0.2
22.       "       "       "       "	13.3	13.8	13.55	13.3	13.4	13.35	— 0.2
23.       "       "       "       "	12.8	13.0	12.9	13.0	13.2	13.1	+ 0.2
24.       "       "       "       "	12.1	12.4	12.25	11.9	12.5	12.2	— 0.05
Mittel:	—	—	12.58	—	—	12.48	—



sodass sich auch für den aus den 24 Mustern berechneten Mittelwert ein Mehr von 0,4 % ergibt, ein Unterschied, durch den aber die Brauchbarkeit des Verfahrens nicht in Frage gestellt werden kann, denn es vermag nicht gesagt zu werden, dass die niedrigeren Werte weniger richtig sind als die höheren.

Im Anschluss an die Untersuchungen, deren Ergebnisse in der Zusammenstellung 1 mitgeteilt worden sind, wurden weitere vergleichende Nichtgerbstoffbestimmungen bei einer grösseren Anzahl von Gerbmaterialeien und Gerbeextrakten ausgeführt, wobei bei der Zeuthen'schen Methode die Wassermenge in allen Fällen auf 20 ccm ergänzt worden ist. Hinsichtlich der Nichtgerbstoffgehalte bei Gerbmaterialeien gilt das Gleiche, was bereits oben erwähnt wurde; hier dürfen nur die Mittelwerte, aber nicht beliebig die Einzelwerte, sondern höchstens das unter a angeführte Ergebnis bei der Schüttelmethode mit dem unter a angeführten bei dem Zeuthen'schen Verfahren oder die unter b angeführten Werte miteinander verglichen werden, denn es liegen den Einzelbestimmungen getrennt hergestellte Lösungen zu Grunde. Hierin liegt es begründet, dass die nach der gleichen Methode erhaltenen Nichtgerbstoffgehalte mitunter grössere Abweichungen zeigen. Die Ergebnisse aller dieser Bestimmungen sind in den Zusammenstellungen 2a und 2b niedergelegt.

(Siehe Zusammenstellung 2a u. 2b, Seite 308 u. 309.)

Die in diesen beiden Zusammenstellungen aufgeführten Ergebnisse zeigen, dass bei dem Zeuthen'schen Verfahren im Grossen und Ganzen dieselben Nichtgerbstoffgehalte wie bei der offiziellen Methode gefunden werden. Die Abweichungen sind meist ganz unbedeutend. Berücksichtigt man die Gesamtmittel, so ergibt sich nur ein weniger von 0,1% bei dem Zeuthen'schen Verfahren. Ein über 1% hinausgehender Unterschied wurde nur bei einem Quebrachoextrakt gefunden; bei den zwei Dividivimustern war der Unterschied auch verhältnismässig gross, erreichte aber noch nicht 1%. Die Uebereinstimmung der nach dem Zeuthen'schen Verfahren erhaltenen Einzelergebnisse ist auch als eine gute zu bezeichnen.

Um zu sehen, ob von verschiedenen Partien herrührende Hauptpulver die gleichen Ergebnisse liefern, wurden bei einer Reihe von Mustern die Nichtgerbstoffgehalte ausser nach der offiziellen Methode nach der Zeuthen'schen Methode unter Verwendung von Hauptpulver bestimmt, das von verschiedenen Partien, also von verschiedenen Herstellungen stammte. Die Ergebnisse, die die folgende Zusammenstellung 3 enthält sind meist die Mittelwerte von zwei gut übereinstimmenden Einzelwerten.

Diese Zusammenstellung zeigt, dass die von verschiedenen Partien herrührenden Hauptpulver zu den gleichen Werten führen; die Unterschiede sind so gering und ausserdem ohne Regel, dass sie lediglich auf die unvermeidlichen Analysefehler zurückzuführen sind. Ich möchte noch bemerken, dass gerade die zu den Versuchen herangezogenen Hauptpulver-Partien in ihren Eigenschaften recht verschieden waren; das Hauptpulver Partie 11 zeigte ein ziemlich starkes Quellungsvermögen und enthielt auch mehr lösliche Stoffe als das der anderen Partie wenn auch dieser Gehalt nicht über die Grenze des Zulässigen hinausging.

Bei der weiteren Prüfung des Zeuthen'schen Verfahren hat sich gezeigt, dass es vereinzelte Fälle gibt, wo das Auswaschen mit nur 30 ccm Wasser nicht ganz genügt und wo man etwas zu hohe Nichtgerbstoffgehalte erhält. Es tritt dies namentlich während der warmen Jahreszeit ein. Ich halte es

**Zusammenstellung 3.**

	Nach der offiziellen Methode 0/o	Nach dem Zeuthen'schen Verfahren, mit Hautpulver von		
		Part. 11 0/o	Part. 12 0/o	Part. 13 0/o
1. Eichenrinde . . . . .	6.4	6.2	6.3	—
2. Eichenrinde . . . . .	6.3	6.4	6.2	—
3. Quebrachoholz . . . . .	1.5	1.0	1.3	—
4. Eichenholzextrakt . . . . .	15.3	14.9	15.0	15.1
5. Quebrachoholz . . . . .	5.6	5.8	5.3	6.1
6. Sumachextrakt . . . . .	18.5	18.1	18.2	—
7. Extrakt . . . . .	12.2	11.1	11.3	—
8. Extrakt . . . . .	10.5	10.8	10.3	10.3
Mittel . . . . .	9.5	9.3	9.2	—

deswegen für richtiger, dass man bei Anwendung des Zeuthen'schen Verfahrens sich nicht mit 30 ccm Wasser beim Auswaschen begnügt, sondern dass man etwa 50—60 ccm durchlaufen lässt und erst dann in der beschriebenen Weise fortfährt. Ich glaube, dass hierdurch eine noch grössere Einheitlichkeit in den Ergebnissen erzielt wird. In der Versuchsanstalt sind bei mehreren Extrakten die Nichtgerbstoffgehalte vergleichsweise nach der offiziellen Schüttelmethode und nach dem Zeuthen'schen Verfahren mit vorherigem Auswaschen mit 60 ccm bestimmt worden. Die Ergebnisse befinden sich in Zusammenstellung 4.

**Zusammenstellung 4.**  
**Nichtgerbstoffgehalte.**

	A Offizielle Schüttel- methode 0/o	B Nach dem Zeuthen- schen Verfahren (Auswaschen mit 60 ccm Wasser) 0/o	Unterschied zwischen A und B 0/o
1. Eichenrinde . . . . .	7.9	7.6	— 0.3
2. Eichenrinde . . . . .	6.6	6.9	+ 0.3
3. Eichenrinde . . . . .	6.5	7.0	+ 0.5
4. Sumach . . . . .	17.5	17.3	— 0.2
5. Sumach . . . . .	16.6	16.7	+ 0.1
6. Sumach . . . . .	17.0	16.7	— 0.3
7. Kastanienextrakt . . . . .	14.2	15.1	+ 0.9
8. Extrakt, flüssig . . . . .	11.1	10.5	— 0.6
9. Extrakt, flüssig . . . . .	6.5	6.9	+ 0.5
10. Würfelgambier . . . . .	36.7	35.0	— 1.7
Mittel . . . . .	14.1	14.0	

Die Zusammenstellung 4 zeigt bei den beiden Verfahren eine befriedigende Uebereinstimmung und wenn in einzelnen Fällen die Abweichungen grösser sind, so ist es nicht entschieden, dass die Ergebnisse bei dem Zeuthen'schen Verfahren weniger richtig sind als bei der offiziellen Methode. Es wäre entschieden von grossem Vorteil, wenn man allgemein zu dem Zeuthen'schen Verfahren übergehen würde, um auf diese Weise zweifellos eine Verbesserung und eine Vereinfachung der offiziellen Methode herbeizuführen, ohne diese grundsätzlich zu ändern. Um eine möglichst grosse Uebereinstimmung zu erreichen, würde es nur erforderlich sein, dass vollständige Einheitlichkeit in dieser Beziehung herrscht.

Ich möchte zum Schluss noch einiges über das schwachchromierte Hautpulver mitteilen. Obgleich durch die Arbeiten der Versuchsanstalt, die in dem einen Berichte der deutschen Analysenkommission niedergelegt sind, (Coll. 1908, Seite 209 ff.), nachgewiesen ist, dass sich das chromierte Hautpulver mindestens ebenso gut verwenden lässt wie das weisse Hautpulver nach dem Chromieren, sind von manchen Seiten Einwände gegen dieses Hautpulver erhoben worden. Die Unveränderlichkeit beim Lagern hat sich bei den erwähnten Arbeiten ergeben. Es ist nun eingewendet worden, dass dies wohl gegenüber nicht behandelten Extrakten zuträfe, aber nicht gegenüber sulfitierten Extrakten. Um nach dieser Richtung hin zu prüfen, ist der Nichtgerbstoffgehalt in einem stark sulfitierten Extrakt, und war in dem Extrakt Mimosa D, der fast 0% in der Hauptsache aus Sulfiten bestehende Mineralstoffen enthält, mit drei chromierten Hautpulvern von verschiedener Lagerzeit bestimmt worden. Die Lagerzeit betrug wenige Tage, 2 Jahre und 2 1/2 Jahre. Die Ergebnisse waren folgende.

Nichtgerbstoffgehalt	A %	B %	Mittel %
Hautpulver, wenige Tage alt . . . . .	9.0	9.6	9.3
„ 2 Jahre alt . . . . .	9.2	9.2	9.2
„ 2 1/2 Jahre alt . . . . .	9.4	9.5	9.45

Auch diese Zahlen zeigen, dass die Befürchtungen hinsichtlich der Veränderlichkeit des Hautpulvers nicht begründet sind. Da man bei der Herstellung von chromiertem Hautpulver viel eher im Stande ist, ein gleichmässiges Erzeugnis herzustellen, so bietet seine Verwendung Vorteile.

Der Schluss der Arbeit von Prof. Dr. Edm. Stiasny „Ueber negative Adsorption und die Bestimmung der Schwellwirkung von Säuren auf Hautpulver und Blösse“ erscheint in No. 375 des Collegium.

Honorary Editor, Ehren-Redakteur, Rédacteur d'honneur  
Karl Schorlemmer in Worms a. Rh.

No. 375.

## Collegium.

11. IX. 1909.

## Ueber negative Adsorption und die Bestimmung der Schwellwirkung von Säuren auf Hautpulver und Blösse.

*Negative absorption and the estimation of the plumping effect of acids on hide-powder and pelt. — Sur l'adsorption négative et la détermination du gonflement de la poudre de peau et de la tripe par les acides.*

Von Prof. Dr. EDMUND STIASNY. *Me*  
(Schluss.)

Demnach ist das Volumen der Aussenflüssigkeit

$$0.4575 : 0.008 = 57,2 \text{ cm}^3$$

Ursprüngliches Volumen der Albuminlösung . . . . .	50	cm <sup>3</sup>
Zugesetzte Wassermenge . . . . .	10	cm <sup>3</sup>
Wassergehalt des Hautpulvers . . . . .	0.406	cm <sup>3</sup>

Also ursprüngliches Gesamtvolumen . . . . . 60.406 cm<sup>3</sup>

Volumen der Aussenflüssigkeit nach dem Versuch . . . . 57.2 cm<sup>3</sup>

Demnach wurden vom Hautpulver zurückgehalten . . . . 7.206 cm<sup>3</sup> Wasser

Das Hautpulver enthielt also . . . . .  $\frac{7.206.100}{10.206} = 70.6\%$  H<sub>2</sub>O  
nach dem Versuch. . . . .

Analag wurden 3 g chromiertes Hautpulver mit 10 cm<sup>3</sup> Wasser 1 Stunde durchfeuchtet, dann mit 50 cm<sup>3</sup> Albuminlösung über Nacht stehen gelassen. 10 cm<sup>3</sup> des Filtrats gaben 83 mg Trockenrückstand; hieraus berechnet sich 5.1 cm<sup>3</sup> zurückgehaltene Wassermenge d. h. ein Wassergehalt des Hautpulvers (nach dem Versuch) von 62.9%.

Es hat sich also bei diesen Versuchen gezeigt, dass nicht nur chromiertes, sondern auch — u. zw. in erhöhtem Masse — weisses Hautpulver negative Adsorption zeigen kann; ferner, dass die von trockenem Hautpulver aufgenommenen Wassermengen übereinstimmen mit den im nassen Hautpulver zurückgehaltenen d. h. für die Verdünnung der Aussenlösung nicht in Betracht kommenden Wassermengen.

Der Betrag dieser Wassermengen (ca. 71% bei dem verwendeten weissen Hautpulver) deutet weiter darauf hin, dass — entsprechend der Annahme — tatsächlich kein Albumin adsorbiert wurde. Denn sonst hätten wohl geringere Zahlen erhalten werden müssen. Bekanntlich enthält ja auch Blösse in nassem Zustande ca. 70% Wasser.

Es liess sich nun erwarten, dass diese Erscheinung der negativen Adsorption verwendet werden könnte, um die Schwellwirkung von Säuren auf Hautpulver zu studieren. Denn bei Gegenwart von Säure würde das Hautpulver der Albuminlösung mehr Wasser entziehen, und es liesse sich aus

der Konzentrationserhöhung in der Aussenflüssigkeit die Menge des aufgenommenen Wassers und damit der Schwellungsgrad ermitteln. Gleichzeitig konnte durch Titration — unter Berücksichtigung der Wasserentziehung — die Säureadsorption festgestellt werden.

Herr Dr. Paul Küchel hat eine solche Versuchsweise mit Schwefelsäure-Lösungen verschiedener Konzentration angestellt, um den Einfluss der Konzentration der angewendeten Schwefelsäure auf die aufgenommenen Wasser- und Säuremengen zu beobachten. Ehe die Resultate dieser Arbeit mitgeteilt werden, soll an einem Beispiel die Arbeitsweise und die Berechnung der Ergebnisse gezeigt werden.

5 g trockenes weisses Hautpulver wurden mit 30 cm<sup>3</sup> Wasser 1 Stunde durchfeuchtet, dann mit 70 cm<sup>3</sup> Eialbuminlösung (aus frischem Eiereiweiss gewonnen) und 100 cm<sup>3</sup> 1/20 N—H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> versetzt, drei Minuten durchgeschüttelt, absetzen gelassen, und die über dem Hautpulver stehende Flüssigkeit durch ein Filter ~~geseiht~~geseiht. (Es wurde vermieden, das geschwellte Hautpulver auf Filter zu bringen, um nicht durch das Eigengewicht ein geringes Auspressen von Quellungswasser zu verursachen.) Vom Filtrat wurden 50 cm<sup>3</sup> titriert, dann diese neutralisierte Lösung eingedampft, bis zum konstanten Gewicht (bei 100—105° C) getrocknet und gewogen, sodann verascht und die Asche (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + Albuminasche) in Abzug gebracht.

Auch vom Trockenrückstand der ursprünglichen Eialbuminlösung wurde ihr Aschengehalt abgezogen.

Gefunden wurde: In 70 cm<sup>3</sup> der ursprünglichen Albuminlösung: 1.346 g aschenfreier Trockenrückstand. In 50 cm<sup>3</sup> des Filtrats: 0.3988 g aschenfreier Trockenrückstand. In 50 cm<sup>3</sup> des Filtrats (durch Titration): 0.0251 g H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Da kein Albumin adsorbiert wird, so muss die gesamte Albuminmenge (1.346 g) in der Aussenflüssigkeit enthalten sein. Das Volumen dieser Aussenflüssigkeit ergibt sich sonach nach folgender Proportion:

In 50 cm <sup>3</sup> Aussenflüssigkeit	→	0.3988 g Albumin
„ „ „ „	→	0.346 g „

$$x = 50 \cdot \frac{1.346}{0.3988} = 168.77 \text{ cm}^3 \text{ Volumen d. Aussenflüssigkeit.}$$

**Ursprüngliche Flüssigkeitsmenge**  $(30+70+100) = 200 \quad \text{cm}^3$

In der Aussenflüssigkeit nach dem Versuch	168,77 cm <sup>3</sup>
---	------------------------

Demnach wurde vom Hauptpulver aufgenommen: 31.23 cm<sup>3</sup>

Zur Bestimmung der adsorbierten Säuremenge muss die in 50 cm<sup>3</sup> des Filtrats gefundene Menge (0,0251 g H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) auf das Gesamtvolumen (168,77 cm<sup>3</sup>) umgerechnet werden.

Es ergibt sich:  $0.0251 \cdot \frac{168.77}{50} = 0.0847 \text{ g H}_2\text{SO}_4$ .

Von der ursprünglichen  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Menge ( $100 \text{ cm}^3 \frac{1}{20} \text{ N} - \text{H}_2\text{SO}_4 = 0.245 \text{ g H}_2\text{SO}_4$ ) abgezogen, resultiert als adsorbierte Menge  $\text{H}_2\text{SO}_4 : 0.1603 \text{ g H}_2\text{SO}_4$ .

Bei dem Versuch wurden also durch 5 g **Hauptpulver** aufgenommen:  
31.23 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>O und 0.1603 g H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Das geschwellte Hautpulver enthielt demnach: 85·8%  $\text{H}_2\text{O}$  und 0·44%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

(Nämlich: in 5 + 31·23 + 0·16 d. i. 36·39 g geschwelltem Hautpulver: 31·23 g  $\text{H}_2\text{O}$  und 0·16 g  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .)

In analoger Weise wurden die Versuche mit N—,  $\frac{1}{2}$ N—,  $\frac{1}{4}$ N—,  $\frac{1}{10}$ N—,  $\frac{1}{40}$ N— und  $\frac{1}{100}$ N— Schwefelsäure angestellt.

Die Resultate, welche Herr Dr. Paul Küchel dabei erhielt, sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt; da die Konzentration der angewandten Säure durch die anwesenden Mengen von Wasser und Albuminlösung auf die Hälfte verringert wird, so ist in der Tabelle diese, durch Verdünnung entstehende Konzentration angegeben.

TABELLE I.

Angewandte $\text{H}_2\text{SO}_4$ Lösung	Aufgenommene Wassermenge in % vom geschwellten Hautpulver	Mittel	Aufgenommene $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Menge in % vom geschwellten Hautpulver	Mittel
N— $\text{H}_2\text{SO}_4$	79·09 79·4 80·6	79·7	4·87 4·71 4·68	4·75
$\frac{1}{2}$ N— $\text{H}_2\text{SO}_4$	81·0 82·4 81·85	81·75	2·85 2·82 3·04	2·9
$\frac{1}{4}$ N— $\text{H}_2\text{SO}_4$	83·08 83·3	83·19	1·65 1·66	1·655
$\frac{1}{10}$ N— $\text{H}_2\text{SO}_4$	85·41 85·36	85·385	0·914 0·914	0·914
$\frac{1}{20}$ N— $\text{H}_2\text{SO}_4$	86·3 86·3	86·3	0·62 0·62	0·62
$\frac{1}{40}$ N— $\text{H}_2\text{SO}_4$	85·8 85·5	85·65	0·44 0·45	0·445
$\frac{1}{100}$ N— $\text{H}_2\text{SO}_4$	79·05 79·07	79·06	0·09 0·081	0·086
$\text{H}_2\text{O}$	68·45 68·6	68·53	—	—

Man sieht, dass die Parallelversuche — besonders bei den verdünnteren Säurelösungen — sehr gute übereinstimmende Resultate geben.

Was die Wasseraufnahme betrifft, so zeigt sich, dass diese zwar deutlich, aber doch nicht in dem erwarteten Grade grösser ist, als bei Abwesenheit von Säuren<sup>1)</sup>. Es zeigt sich weiter, dass bei zunehmender Konzentration der

<sup>1)</sup> Herzog und Adler (l. c. S. X.) fanden merkwürdiger Weise in saurer Lösung geringere negative Adsorption von Eiweiss als in neutraler.

Säure ( $1/100$  N— bis  $1/20$  N—) die Schwellung zunimmt, dass sie aber bei weiterer Zunahme deutlich wieder abnimmt.  $1/20$  N—  $H_2SO_4$  wäre also die Maximal-Schwellungs-Konzentration.

Die Schwellung mit Wasser (ohne Säure) wurde etwas niedriger gefunden als bei den früheren Versuchen des Herrn Gödel (s. o. 719/0), was wahrscheinlich dadurch erklärlich wird, dass damals eine andere Hautpulver-Sorte zur Verwendung gelangte.

Was die Säureaufnahme betrifft, so zeigt dieselbe das allgemeine, für Adsorptionsvorgänge geltende Verhalten, dass aus verdünnten Lösungen relativ mehr aufgenommen wird, als aus konzentrierteren. Nur die  $1/100$  N-Schwefelsäure macht diesbezüglich eine merkwürdige Ausnahme.

Es fragt sich nun, ob diese, mit Hautpulver erhaltenen Ergebnisse sich auf Blösse übertragen lassen. Denn nur in diesem Falle wäre es wünschenswert, diese Versuche, deren grösster Vorteil eben das gleichförmige Material des adsorbierenden Stoffes vorstellt, mit anderen Säuren und bei Gegenwart von Salzen etc. fortzusetzen.

Eine Analogie mit dem Verhalten von Blösse besteht nun leider nicht, oder nur in geringem Masse. Dies wurde durch einige Versuche erwiesen, welche Herr Reigen Matsuo (grösstenteils im Jahre 1908) ausgeführt hat.

Bei diesen Versuchen hat sich nämlich ein viel stärkerer Einfluss der Säurekonzentration auf die Wasseraufnahme gezeigt, als bei obiger Wirkung auf Hautpulver. Das Gemeinsame der Beobachtungen (Blösse und Hautpulver) ist das Auftreten eines Maximums an Wasseraufnahme bei einer bestimmten Säurekonzentration; bei Blösse beobachteten wir aber regelmässig, dass bei weiterer Steigerung der Säurekonzentration nicht nur Abnahme der Schwellung, sondern schliesslich sogar Schrumpfung (negative Schwellung) auftritt. Das heisst, die Blösse enthält dann weniger Wasser als sie durch Berührung mit  $H_2O$  allein aufnimmt. Solche Schrumpfungerscheinungen wurden nicht nur bei Schwefelsäure, sondern auch bei Essigsäure beobachtet. Bei den Versuchen mit Hautpulver haben wir derartiges niemals konstatieren können.

Was nun die Schwellversuche mit Blösse betrifft, so wurden diese so ausgeführt, dass Wasser- und Säureaufnahme gesondert ermittelt werden konnten. Zu diesem Zwecke wurde 1. die Gesamtgewichtszunahme, 2. die Säureaufnahme und aus der Differenz die Wasseraufnahme bestimmt. Da bekanntlich schon durch kleine Drucke ein Verlust an Quellwasser erfolgt und da auch die Temperatur für die Schwellung von Einfluss ist, so wurde in folgender Weise gearbeitet:

In ein grosses (ca.  $1/4$  l fassendes) Wägegias mit eingeschliffenem Stöpsel, an dessen Innenseite in der Mitte eine Glasöse zur Anbringung eines Platindrahtes angeschmolzen war, wurde das Blössenstück (ca. 20 gr.) eingehängt; zuerst in  $H_2O$  einige Stunden belassen, dann in einem zweiten Wägegias abtropfen gelassen und in einem dritten (gewogenen) Wägegias gewogen. Dies gab das normale Gewicht der nassen Blösse. Dann wurde das Blössenstück in  $170\text{ cm}^3$  der betreffenden Säurelösung ca. 4 Stunden gehängt, wieder abtropfen gelassen und gewogen. Dieses Gewicht, vermindert um das vorher bestimmte Blössengewicht (in  $H_2O$ ) gibt die Wasser- und Säureaufnahme. (a)

Schüttet man nun die abgetropfte Säure zur zurückgebliebenen und titriert diese Lösung, so ergibt sich aus der Differenz gegenüber der ursprünglich verwendeten Säure die Säureaufnahme. (b)

a—b ist dann die Wasseraufnahme (Schwellung).

Als Blößenmaterial wurde ein Streifen aus der Mitte eines Croupens verwendet, also ein möglichst gleichartiges Material gewählt. Dieser Streifen wurde in chloroformiertem Wasser unter einer Toluoldecke im Eiskeller aufbewahrt und hielt sich während der ganzen Versuchsdauer frisch.

Für die einzelnen Versuche, welche im Thermostaten bei 26° C ausgeführt wurden, sind jeweils die nötigen Stücke abgeschnitten worden. Es sei gleich hier erwähnt, dass Parallelversuche wohl bezüglich der Säureadsorption, nicht aber bezüglich der Wasseraufnahme genügende Uebereinstimmung zeigten, was wohl damit erklärt werden muss, dass in der Textur der einzelnen Blößenstücke (besonders wenn dieselben nicht benachbarten Stellen des Hautstreifens entstammen) wesentliche Unterschiede vorliegen.

Aus diesem Grunde sind auch die einzelnen Zahlen nicht als absolut geltende Werte anzusehen und es sollen auch nur die unzweifelhaft sich ergebenden Folgerungen gezogen werden.

Vorerst sei in Tabelle II ein Teil des beobachteten Materials mitgeteilt.

Es sind die Gewichtsmengen Säure und Wasser angegeben, welche von 1 g nasser Blösse infolge der Säure-Schwellwirkung aufgenommen wurden. Negative Zahlen zeigen an, dass die Blösse Wasser abgegeben hat, dass also negative Schwellung, d. Schrumpfung eintrat.

TABELLE II.

Konzentration der Säure	Wasseraufnahme per 1 g Blösse	Säureaufnahme per 1 g Blösse
4 N—H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	—0.4219 g	0.485 g
3 N—H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	—0.1239 g	0.1483 g
2 N—H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	—0.0143 g	0.0571 g
1 1/2 N—H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	—0.0086 g	0.052 g
N—H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	—0.0026 g	0.039 g
2/5 N—H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.0431 g	0.0179 g
1/5 N—H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.0422 g	0.0162 g
1/10 N—H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.0514 g	0.0157 g
1/25 N—H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.0312 g	0.0149 g
1/50 N—H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.0285 g	0.0123 g
4 N—C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	—0.2325 g	0.323 g
2 N—C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	—0.0998 g	0.149 g
N—C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	0.0534 g	0.058 g
1/2 N—C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	0.0739 g	0.043 g
1/10 N—C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	0.0694 g	0.0139 g
1/20 N—C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	0.0452 g	0.0102 g
1/50 N—C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	0.0218 g	0.0075 g



Aus diesen Zahlen lassen sich folgende Schlüsse ziehen: In stärkeren Säurelösungen findet Schrumpfung der Blösse statt. Bei abnehmenden Konzentrationen wird anfangs Abnahme der Schrumpfung, dann beginnende und zunehmende Schwellung beobachtet, die nach Ueberschreiten einer bestimmten Verdünnungsgrenze wieder stetig abnimmt. Es scheint für jede Säure die Maximalschwellungs-Konzentration eine spezifische Konstante zu sein. Wir hatten ursprünglich beabsichtigt, diese Konstanten bei verschiedenen Säuren zu bestimmen und mit einander zu vergleichen, in der Erwartung, hierbei einen Zusammenhang mit den Leitfähigkeiten der Säuren feststellen zu können. Wir mussten aber von dieser Arbeit absehen, weil die Schwellung der Blössenstücke — wie erwähnt — allzusehr von der Textur des einzelnen Stückes abhängt, und die erhaltenen Zahlen bei Parallelbestimmungen niemals genügend übereinstimmen. Was sich aber aus dem gegebenen Zahlenmaterial unzweifelhaft ergibt (und auch durch andere kürzere Versuchsreihen bestätigt wurde) ist der oben beschriebene Verlauf der Schwellerscheinungen bei wechselnden Säurekonzentrationen.

Die Frage, ob sich die Ergebnisse bei der Schwellung von Hautpulver mit denen bei Blösse decken, muss entschieden verneint werden. Es scheinen vielmehr bei der Blösse strukturelle Momente mitzuspielen, indem z. B. durch die Quellung der einzelnen Fasern die zwischen denselben befindlichen Kapillaren verengt und schliesslich beseitigt werden, wodurch die Kapillarwirkungen beeinflusst werden müssen und auch die auftretende Schrumpfung erklärlich wird. Beim Hautpulver fallen solche komplizierende Momente weg. Diese Erkenntnis, dass die Schwellungsversuche mit Hautpulver (durch Messung der negativen Adsorption) sich auf die Verhältnisse bei der Schwellung der Haut nicht anwenden lassen, hat uns veranlasst, die ursprünglich geplante Fortsetzung der Versuche aufzugeben. Immerhin können die gefundenen Resultate soviel Interesse beanspruchen, dass ihre Veröffentlichung gerechtfertigt erscheint.

---

Extracts from other Journals:	Auszüge aus anderen Zeitschriften:	Extraits d'autres journaux:
----------------------------------	---------------------------------------	--------------------------------

*Einige Fehler und deren Beseitigung bei farbigen Chromledern.*  
(Ledertechnische Rundschau No. 26, technischer Teil von „Die Lederindustrie“, Jahrgang 1908.)

Es dürfte sich zunächst schon beim Rohmaterial empfehlen darauf hinzuwirken, dass wie in England, die Grosshäute enthornt verkauft werden. Durch die mancherlei Beschädigung des Narbens, durch die Schädelknochen hervorgerufen, und die unnötigen Transportspesen usw. entstehen Verluste, die dadurch auf die einfachste Weise vermieden werden könnten. Grosse Fehler werden schon in der Wasserwerkstatt gemacht. Die Haut bzw. das Fell muss weich in den Kalk kommen, wenn derselbe richtig wirken soll, sie soll deshalb vorher zweckentsprechend geweicht und von anhaftendem Schmutz gereinigt werden. Im Kalk soll die Haut nicht zu lange sein; je länger und intensiver sie in der Wasserwerkstatt behandelt wird, um so lockerer ist das spätere

Narbenbild, da die Haut durch diese Behandlung immer mehr von ihrer Substanz verliert. Die Blößen müssen ferner gut entkalkt zur Gerbung kommen. Um dessen sicher zu sein soll die Entkalkung kontrolliert werden, so z. B. in folgender Weise. Phenolphthalein in Pulverform auf die Haut gebracht rötet sich bei Vorhandensein von Kalk. Der nicht gründlich aus der Blöße entfernte Kalk wird durch die Schwefelsäure der Gerbung in unlöslichen Gips verwandelt, welcher sich stets anders als die Hautfaser färbt und einer der häufigsten Ursachen des Misslingens von Buntfärbungen bildet. In grösserer Menge kann er auch die Milde und Festigkeit des Narbens beeinträchtigen.

Bei der Gerbung werden die meisten Fehler durch unrichtige Anwendung der Verfahren gemacht. So lässt z. B. mancher die bei der Reduktion des Chroms mit Antichlor und Salzsäure sich bildende schweflige Säure ungenützt entweichen, während mancher das Chrom erst reduziert, wenn es aus der Haut ausgeblutet ist. Zu empfehlen sind käufliche Chromgerbeextrakte mit dazu passend ausgearbeiteten Anwendungsweisen.

Nach der Gerbung muss genügend entsäuert werden, da vorhandene Säure das Fett nur ungenügend eindringen lässt und verursacht, dass die Farbe zu rasch und ungleichmässig aufzieht und eventuell erwünschtes Durchfärben erschwert. Derartiges Leder lässt sich auch nie befriedigend Glanzstossen, wird immer wieder matt aussehend und ist durch die im Leder vorhandenen Fettsäuren zum Ausschlagen und Fleckenbilden geneigt.

Die Trocknung und Wiederaufeuchtung soll systematisch geordnet werden. Man bewirkt sie wenn man die zum Trocknen bestimmten Leder auf beweglichen Gestellen in mit Luftsaugern bezw. Bläsern versehene, wagerechte oder senkrechte Luftkanäle bringt, in denen man die Trocknung nach dem Gegenstromprinzip regelt und die Leder gleich auffolgend mit der angezogenen feuchten Luft wieder anfeuchtet, um sie zum Stollen bringen zu können.

Bei der Wahl von Appreturen, Glänzen und dergleichen soll man sich stets nach den einfachen, grundlegenden Substanzen fragen, welche die Hervorbringung des erwünschten Zweckes fördern, worauf man dieselben leicht, zweckmässig und einfach bereiten kann.

K. C.

#### ***Verfahren zum Gerben von Häuten.***

D. R. Pat. No. 206957. L. Meunier und A. Seyewetz, Lyon.  
(Zeitschrift für Chemie und Industrie der Kolloide, Band V. Heft 1. Jahrg. 1909.)

Lässt man alkalisch gemachte Lösungen mehrwertiger Phenole, wie Hydrochinon, Brenzkatechin, Pyrogallol usw. bei Luftzutritt bezw. unter Oxydationsbedingungen auf tierische Häute einwirken, so werden diese gegerbt und zwar erfolgt die Gerbung desto schneller, je leichter sich diese mehrwertigen Phenole oxydieren.

K. C.

#### ***Verfahren zum Entfärben von Gerbstoffextrakten.***

D. R. Pat. No. 206166. Badische Anilin- u. Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh.  
(Zeitschrift für Chemie und Industrie der Kolloide, Band IV. Heft 5. Jahrg. 1909.)

Die aus gerbstoffhaltigen Rinden gewonnenen stark gefärbten Extrakte, welche nicht direkt zur Ledergerbung Verwendung finden können, vermögen durch Formaldehydsulfoxylate, entweder in reiner Form oder in Verbindung

mit Formaldehydbisulfiten, sehr gut entfärbt zu werden, wenn diese Stoffe in der Wärme auf obige Extrakte einwirken, am zweckmässigsten, wenn diese Einwirkung beim Eindicken vor sich geht. Man wendet am einfachsten das in Wasser leicht lösliche Natriumformaldehydsulfoxylat (Rongalit C) oder das Natriumformaldehydsulfid (Hydrosulfit N. F. oder Hyraldit A) an. K. C.

### **Das Färben von Kaninchenfellen.**

(Ledertechnische Rundschau No. 25, technischer Teil von „Die Lederindustrie“, Jahrgang 1909.)

Kaninchenfelle, welche nach der Gerbung gefärbt werden sollen, müssen schon während der vorbereitenden Arbeiten und während der Gerbung vorsichtig behandelt werden. Die Gerbung geschieht mit Alaun oder Salz; es kann auch ein sogenanntes Chromgerbverfahren angewandt werden. Nach der Gerbung unterwirft man die Felle einer besonderen Beize, die je nach dem Farbton, der erzielt werden soll, mehr oder weniger intensiv angewendet wird. Zum Beizen verwendet man Chromkali, Eisen- und Kupfervitriol. Die Beize darf nicht zu stark gemacht werden. Für die dunkelsten Töne soll man nicht mehr als 40 g Chromkali bez. Eisen- oder Kupfervitriol und 20 g Weinstein verwenden. Weinstein setzt man in allen Fällen zu. Bei Alaungerbung darf die Temperatur der Beize nicht zu hoch genommen werden; bei chromgegerbten Fellen dagegen kann man die Temperatur der Beize wesentlich erhöhen, da die Chromgerbung bekanntlich die Blößen widerstandsfähiger macht. Die Felle werden 2—3 Stunden in der Beize bewegt, dann in reinem Wasser gut gespült, auf einen Haufen gelegt, damit sie ablaufen, und können nun sofort gefärbt werden. Die für die Pelzfärberei präparierten Farben der Firma Leopold Casella & Co. können ohne weiteres verwendet werden. Man stellt sich aus der Farbe ein Bad her, erwärmt dasselbe auf ca. 20—25°, sofern es sich um weissgare Felle handelt, und auf 40° wenn es sich um chromgegerbte Felle handelt. Die gebeizten Felle werden ca. 1—2 Stunden darin bewegt, dann in reinem Wasser nachgespült und in der üblichen Weise zugerichtet. Im Sommer empfiehlt es sich Kaninchenfelle in kaltem Bade 6—8 Stunden lang zu bewegen. K. C.

### **The gelatine hematin acid method.**

By W. K. Alsop. (J. Amer. Leather Chem. Assoc. 1909. 4. 194—209.)

Members of the American Leather Chemists Association have recently being investigating the gelatine-hematin method for the estimation of acidity of tanning liquors, and this article is the report of the work carried out on various liquors which were sent out to the collaborators. A large number of results is published along with the opinions of several of the investigators. The writer considers that as good concordance of results is obtained by this method, as would probably be experienced in any other method and suggests that the figures are probably more nearly the actual acidity. Whilst not making any recommendation for or against the method, the writer states that he knows of no other method so easily applicable to all classes of liquors. It is suggested that a better indicator than hematin is needed. (See also Collegium 1909, No. 369, pg. 272.) S. H.

Honorary Editor, Ehren-Redakteur, Rédacteur d'honneur  
Karl Schorlemmer in Worms a. Rh.

No. 376.

# Collegium.

18. IX. 1909.

## Preisausschreiben.

Die unterzeichnete Redaktion erlässt hiermit ein **Preis Ausschreiben** für das beste

**Verfahren zur Reparatur der während oder in der Arbeit gesprungenen oder beschädigten Lack-Kappen oder -Blätter.**

Der Preis beträgt **zweihundert Mark.**

Bedingung ist, dass die beschädigten Lack-Kappen oder -Blätter durch das Verfahren wieder den früheren Glanz erhalten und dauernd behalten, dass sie ferner weder kleben noch blättern.

Dem „Verband der Deutschen Schuh- und Schäftefabrikanten“ ist der Vorbehalt eingeräumt, das Eigentumsrecht an dem prämierten Mittel zu erwerben.

Die Einsendungen haben bis zum **1. November 1909** an die unterzeichnete Redaktion zu erfolgen.

Die Bildung des **Preisgerichts** hat die „Vereinigung der Schuh- und Schäftefabriken von Offenbach, Frankfurt und Umgebung“ übernommen.

Die Zuerteilung des Preises für das beste, allen Bedingungen entsprechende Verfahren erfolgt spätestens am **1. Februar 1910.**

Frankfurt a. M., den 1. August 1909.

Redaktion des „Schuhmarkt“

## Ueber die interfibrilläre Substanz der Lederhaut bei Säugetieren.<sup>1)</sup>

*The interfibrillar substance of animal hides. — Sur la substance interfibrillaire de la peau des mammifères.*

Von E. H. B. VAN LIER.

(Aus dem physiologischen Laboratorium der Universität Utrecht.)

Im Jahre 1858 ist von Rollett nachgewiesen worden, dass das fibrilläre Bindegewebe von Haut und Sehnen an Kalkwasser eine Eiweisssubstanz abgibt, welche mittels Zusatz von Essigsäure gefällt werden kann.<sup>2)</sup> Nach der Behandlung mit Kalkwasser können die Bindegewebsfibrillen viel leichter wie zuvor voneinander getrennt werden. Die in der alkalischen Flüssigkeit gelöste

<sup>1)</sup> Nach gütigst vom Verfasser eingesandtem Sonderabdruck aus Hoppe-Seyler's Zeitschrift für Physiologische Chemie, Band 61, Heft 2.

<sup>2)</sup> Wiener Sitzungsberichte, Bd. XXX, S. 37.

Roma?  
7794

Substanz dürfte also als eine zwischen den Fibrillen gelegene Kittsubstanz betrachtet werden.

Rollett selbst und mehrere andere Forscher<sup>1)</sup> haben gefunden, dass diese interfibrilläre Substanz zu den mucoiden Stoffen gehört, insoweit dieselbe wenigstens aus Sehnen oder auch aus dem Nabelstrang erhalten wurde. Ueber die Natur der Substanz, welche von Kalk- oder Barytwasser dem Corium entzogen werden kann, herrscht aber noch keine Uebereinstimmung. Chemiker, welche sich zum Behuf der Gerberei besonders mit der Untersuchung der Haut beschäftigt haben, geben nicht zu, dass darin eine Mucoids substanz vorhanden ist. Reimer<sup>2)</sup> führte aus, dass die von ihm mittels Kalkwasser aus Haut bereitete Substanz, welcher er den Namen „Coriin“ beilegte, sowohl in Eigenschaften als in Zusammensetzung völlig von Mucin verschieden ist, während Körner, ohne übrigens Gründe für seine Auffassung beizubringen, sich zur Annahme geneigt erklärt, dass das, was in Kalkwasser gelöst wird, nichts anderes als in Verquellung begriffene kollagene Substanz ist.<sup>3)</sup>

Anderseits hat aber die Erforschung des Bindegewebes im allgemeinen das Vorkommen einer Mucoids substanz auch in der Lederhaut wohl sehr wahrscheinlich gemacht. Sowohl die Entwicklung des Bindegewebes als auch das Vorkommen von Mucoids substanz (Chondromucoid und Osseomucoid) in Knorpel und in Knochen spricht dafür. Es hält schwer, mit Reimer anzunehmen, dass im Corium die interfibrilläre Substanz völlig von den Mucoids substanz abweichen und vielmehr der kollagenen Substanz, aus welcher die Fibrillen bestehen, nahe verwandt sein würde, oder aber mit Körner, dass im Corium eine interfibrilläre Substanz strictiori sensu völlig fehlt. So ist denn auch Halliburton bei seinen Untersuchungen über Myxoedema von der Annahme ausgegangen, dass der Stoff, welcher von Kalk- oder Barytwasser der Haut entzogen wird, zu den Mucoiden gerechnet werden muss.<sup>4)</sup>

Die Richtigkeit dieser Annahme geht, wie ich glaube, aus den Beobachtungen, deren Beschreibung ich hier folgen lasse, hervor.

Ich habe die Haut des Pferdes, des Rindes, des Kaninchens, ein einzelnes Mal auch des Menschen (Haut des wegen Sarkoma am Knie amputierten Unterschenkels) untersucht. Für jede Bereitung wurde ein Stück ganz frische Haut abstrahiert und in Scheiben geschnitten, welche aufeinandergelegt bei einem Druck von 250 Atmosphären während 24 Stunden ausgepresst wurden, sodass Blut und Gewebssaft so gut wie völlig entfernt wurden.<sup>5)</sup> Dann wurden die trockenen dünnen Scheiben, jedesmal etwa 100 g, zerschnitten und 24 Stunden mit Wasser ausgezogen. Die also gereinigte Haut wurde in 400 ccm halbgesättigtes Kalkwasser gebracht, nach 24 Stunden kolliert und in Wasser gebracht, am folgenden Tag wieder in halbgesättigtes Kalkwasser und so weiter ab-

<sup>1)</sup> Rollett, *ibid.*, Bd. XXXIX, S. 308.

Eichwald, *Ann. d. Chem. u. Pharm.*, Bd. CXXXIV, S. 177.

Loebisch, *H.-S. Zeitschr. f. Physiol. Chem.*, Bd. X, S. 40.

Chittenden und Giess, *Journ. of exp. med.*, Vol. I, p. 186.

Cutter und Gies, *Amer. Journ. of physiol.*, Vol. VI, p. 155.

Levene, *H.-S. Zeitschr. f. Physiol. Chem.*, Bd. XXXI, S. 395; Bd. XXXIX, S. 1.

Young, *Journ. of Physiol.*, Vol. XVI, p. 325.

<sup>2)</sup> Dinglers *Polytechn. Journ.*, Bd. CCV, S. 143.

<sup>3)</sup> Jahresber. der deutschen Gerberschule zu Freiberg i. S., 1898 bis 1899, S. 4.

<sup>4)</sup> *Trans. Clin. Soc. London*, Vol. XXI, Suppl., p. 47, und *Journal of Pathol. and Bacteriol.*, 1892, p. 1.

<sup>5)</sup> Vgl. Staal, *H.-S. Zeitschr. f. Physiol. Chem.* Bd. LVIII, S. 97.

wechselnd mit Kalkwasser und Wasser während mehrerer Tage ausgezogen, bis nur sehr wenig Substanz mehr in das Extrakt überging. Die kollierten trüben Extrakte wurden auf dem Saugfilter durch zusammengepressten Papierbrei filtriert. Im Anfang der Extraktion waren die Filtrate leicht opalescent, später, als sich nur wenig mehr in dem Kalkwasser löste, waren sie dünn und wasserklar. Aus der Haut des Pferdes und des Rindes wurde gewöhnlich nach achttägiger Extraktion so gut wie keine von Essigsäure fällbare Substanz mehr erhalten. Länger dauerte es bei der Kälberhaut, welche mehr in verdünntem Kalkwasser lösliche Substanz lieferte und bisweilen erst nach vierwöchentlicher Extraktion so gut wie ganz erschöpft war. Wurde das Ausziehen in der beschriebenen Weise noch länger fortgesetzt, so wurde schliesslich ein Extrakt erhalten, welches nach Zusatz von Essigsäure, auch wenn dabei ein Ueberschuss sorgfältig vermieden wurde, nicht die geringste Opalescenz zeigte.<sup>1)</sup>

In dieser Hinsicht sind meine Ergebnisse mit denjenigen von Reimer in Widerspruch. Dieser Forscher erwähnt ja, dass bei wiederholter Extraktion der Haut immer wieder beträchtliche Mengen von „Coriin“ in Lösung kamen, und hält in bezug hierauf die Frage nicht ungerechtfertigt, „ob sich die Substanz durch die lange Einwirkung des Kalkwassers von neuem gebildet hat und ein Umsatzprodukt des Bindegewebes, des Hauptbestandteiles der Haut, ist.“<sup>2)</sup>

Ich bemerke dabei, dass Reimer nicht frische Haut untersuchte, sondern Haut, welche erst in der Gerberei behufs Enthaarung mit Kalkmilch behandelt und dann durch Auswaschen und Kneten mit Wasser von löslichen Stoffen möglichst befreit worden war. Erst dann, wenn also die mit Kalk eine lösliche Verbindung bildende interfibrilläre Substanz sicher zum grössten Teil entfernt worden war, wurde zur Bereitung des „Coriins“ geschritten, und zwar wurde die zerschnittene Haut mehrere Tage lang nicht in verdünntem, sondern in gesättigtem Kalkwasser, bei leichter Erwärmung („bis zur Handwärme“) digeriert. Bei dieser Behandlung bleiben die Bindegewebsfibrillen wohl nicht unangegriffen. Es ist also wahrscheinlich, dass die von Reimer dargestellte Substanz aus durch das Kalkwasser verändertem Kollagen, mit einer geringen Menge der durch die vorbereitende Behandlung nicht völlig entfernten interfibrillären Substanz vermischt, bestand.

In meinen Versuchen dagegen, wobei die frische Haut, nach dem Auspressen und dem Auswaschen mit Wasser, mit verdünntem Kalkwasser bei Zimmertemperatur ausgezogen wurde, habe ich mich wiederholt mit Hilfe des Mikroskops davon überzeugt, dass die Bindegewebsfibrillen zwar leicht zu isolieren waren, aber doch keine Spur von Quellung zeigten.

Aus den filtrierten Extrakten konnte jetzt ebenso wie aus in derselben Weise bereiteten Sehnenextrakten eine mucoid Substanz dargestellt werden. Zusatz von 5%iger Essigsäure rief einen voluminösen, in Ueberschuss von Essigsäure löslichen Niederschlag hervor. Meistens bestand der Niederschlag aus zähen Fäden, welche bei vorsichtigem Rühren dem Rührstab anhafteten und mit demselben aus der Flüssigkeit herausgenommen werden konnten.

<sup>1)</sup> Wurde dann die Haut in mit H<sub>2</sub>S gesättigtes Kalkwasser gebracht, so wurde das Epithel angegriffen und kam eine mittels Essigsäure fällbare Substanz in Lösung, welche sich aber kein Glukoprotein zu sein herausstellte, sondern in 0,2%iger HCl gelöst und mit Pepsin digeriert, einen in Alkali leicht löslichen Niederschlag lieferte.

<sup>2)</sup> a. a. O. S. 156.

Bisweilen war der Niederschlag flockig; dann wurde derselbe durch Zentrifugieren von der Flüssigkeit getrennt. Die Substanz wurde mit mittels Essigsäure schwach angesäuertem Wasser ausgewaschen, in Wasser gebracht und mit Hilfe von so wenig Kalkwasser oder Natronlauge, dass die Reaktion der Flüssigkeit neutral wurde, gelöst. Jetzt wurde sie wieder gefällt, meistens durch Zusatz von Essigsäure, bisweilen auch in der früher von Huiskamp<sup>1)</sup> angegebenen Weise durch Elektrolyse. Dabei schied sich aus der salzfreien neutralen Lösung das Eiweiss als Gallerte an der Anode ab, während an der Kathode die Flüssigkeit alkalisch wurde.

Diese saure, mit Alkalien und alkalischen Erden in Wasser lösliche Verbindungen liefernde Eiweisssubstanz zeigte nicht nur in bezug auf die Viscosität der Lösung und die Löslichkeit in Ueberschuss von Säure, sondern auch darin Uebereinstimmung mit anderen Mucoidsubstanzen, dass die Lösung in ein- oder zweiprozentiger Salzsäure nach einige Zeit fortgesetztem Kochen das Vermögen erhielt, die Fehlingsche Flüssigkeit zu reduzieren. Zwischen den Mucoiden der untersuchten Tiere wurden keine Unterschiede gefunden. Wohl aber zeigen sie sich einigermaßen verschieden von aus der Achillessehne des Rindes oder des Kalbes durch Ausziehen mit halbgesättigtem Kalkwasser dargestelltem Tendomucoid. Während die Substanz aus der Haut, welche ich Coriomucoid nennen werde, schon von einer geringen Menge von Essigsäure und dann meistens in zähen Fäden aus der Lösung gefällt wird, ist zur Fällung des Tendomucoids mehr Säure erforderlich; öfters erhielt ich erst dann einen sich beim Zentrifugieren gut absetzenden Niederschlag, wenn statt 5%iger Essigsäure 10%ige Salzsäure zugesetzt wurde. Auch war der Niederschlag des Tendomucoids niemals fadenziehend, sondern immer flockig, während derselbe in Ueberschuss von Säure, von Salzsäure sogar, sich viel schwieriger als Coriomucoid löste. Ausserdem waren die Lösungen des Tendomucoids nie so viscos als die des Coriomucoids.

Zur Analyse wurde das zweimal gefällte Mucoid statt mit angesäuertem mit alkoholhaltigem Wasser auf der Zentrifuge dreimal ausgewaschen, in starken Alkohol gebracht, filtriert, auf dem Filter mit Aether und mit absolutem Alkohol ausgewaschen und erst über Schwefelsäure, dann bei 110° getrocknet.

Nach Zerstörung der organischen Substanz mit Schwefelsäure und Salpetersäure nach Neumann konnte Phosphor niemals mehr als spurweise nachgewiesen werden.

Die C- und H-Bestimmung wurde mittels Verbrennung durch Bleichromat mit reduzierter Kupferspirale ausgeführt, die N-Bestimmung nach Kjeldahl, die S-Bestimmung nach Hammarsten, wobei für die Verbrennung eine Spiritusflamme verwendet wurde.

Die Ergebnisse folgen hier:

- Rind I. 0,3097 g gaben 0,5740 g CO<sub>2</sub> und 0,2207 g H<sub>2</sub>O, also 50,53% C und 7,97% H.  
 0,2716 g gaben 44,26 mg NH<sub>3</sub>, also 13,42% N.
- Rind II. 0,1554 g gaben 0,2852 g CO<sub>2</sub> und 0,1076 g H<sub>2</sub>O, also 50,05% C und 7,75% H.  
 0,2673 g gaben 0,0359 g BaSO<sub>4</sub>, also 1,84% S.  
 0,3772 „ „ 52,77 mg NH<sub>3</sub>, „ 13,97% N.

<sup>1)</sup> H.-S. Zeitschr. f. Physiol. Chem., Bd. XXXIV, S. 32.

Pferd.	0,2034 g	gaben 0,3767 g CO <sub>2</sub> und 0,1437 g H <sub>2</sub> O, also 50,51% C und 7,91% H.
	0,3294 g	gaben 0,6037 g CO <sub>2</sub> und 0,2331 g H <sub>2</sub> O, also 49,98% C und 7,92% H.
	0,1472 g	gaben 27,85 mg NH <sub>3</sub> , also 15,58% N.
	0,2364 „ „	0,0256 g BaSO <sub>4</sub> , also 1,49% S.
Kalb.	0,2880 „ „	0,5407 g CO <sub>2</sub> und 0,1994 g H <sub>2</sub> O, also 51,2% C und 7,75% H.
	0,1170 g	gaben 19,77 mg NH <sub>3</sub> , also 13,92% N.
	0,1195 „ „	20,12 „ „ „ 13,87% „

Wie aus diesen Zahlen hervorgeht, wird der Gehalt an C und auch an N höher als bei anderen mucoiden Stoffen gefunden. Für Tendomucoid wurde von anderen gefunden:

C	H	N	S
48,30	6,44	11,75	0,81 (Loebisch).
48,76	6,53	11,75	2,33 (Chittenden und Gies).
48,04	6,67	12,47	2,20 (Cutter und Gies).

Ich fand für Tendomucoid, nach dem oben beschriebenen Verfahren aus der Achillessehne des Rindes bereitet, N 11,31, S 2,72.

Es war nicht meine Absicht, die Darstellung einer ganz reinen Mucoidsubstanz aus dem Bindegewebe der Haut zu versuchen. Es ist wohl sehr fraglich, ob das mit den gegenwärtigen Hilfsmitteln möglich sein würde. Erstens kann bei dem befolgten Darstellungsverfahren Verunreinigung mit Nucleoproteiden nicht ausgeschlossen werden. Die aus der Haut des Rindes, des Kalbes und des Pferdes dargestellte Substanz war denn auch niemals vollkommen frei von Phosphor, wenn auch die Menge davon für eine zuverlässige Bestimmung zu gering war. Nur in dem Mucoid aus der Kaninchenhaut wurde jedesmal etwas mehr P gefunden.

Aber auch wenn die Substanz aus Sehnen bereitet wird, welche an das Kalkwasser sicher weniger Nucleoproteide als die mit Epithel bekleidete Haut abgeben, und wo ausserdem die geringe Löslichkeit des Mucoids in Ueberschuss von Säure die Möglichkeit einer vollständigen Trennung erhöht, auch dann ist es sehr zweifelhaft, ob schliesslich ein einheitliches Produkt erhalten wird. So wird es auch von Chittenden und Gies für keineswegs unwahrscheinlich gehalten, dass das fibrilläre Bindegewebe zwei oder mehrere verschiedene Mucoiden enthält.<sup>1)</sup> Ich habe indessen noch auf anderem Wege zu erforschen versucht, ob die interfibrilläre Substanz des Coriums dem Tendomucoid an die Seite gestellt werden darf.

Levene hat aus Tendomucoid mittels Natronlauge eine Substanz dargestellt, welcher er den Namen von Glukothionsäure gegeben hat.<sup>2)</sup> Derselbe Stoff ist nach diesem Forscher auch aus anderen Organen, wie Milz und Nieren, zu erhalten.<sup>3)</sup> Aus solchen, zum grössten Teile aus Zellen bestehenden Organen wurde aber ein sehr unreines, insbesondere stark mit Nucleinsäure verunreinigtes Produkt erhalten. Zwar glaubt Levene ein Mittel gefunden zu haben zur

<sup>1)</sup> Journ. of exp. med. Vol. I, p. 186.

<sup>2)</sup> H.-S. Zeitschr. f. Physiol. Chem. Bd. XXXI, S. 395; Bd. XXXIX, S. 1.

<sup>3)</sup> Ibidem, Bd. XXXVII, S. 400, Bd. XLV, S. 386.



Entfernung der Nucleinsäure, aus seinen Mitteilungen geht aber hervor, dass er damit seinen Zweck noch keineswegs völlig erreichen konnte. Darauf hat Neuberg<sup>1)</sup> aufmerksam gemacht, welcher seine hierauf bezüglichen Bemerkungen schliesst mit dem Wunsch: „Man sollte mit der in jeder Hinsicht irreführenden Bezeichnung Glukothionsäure endgültig aufräumen“.

Indessen ist bei der Bereitung von mucoidem Stoff aus Bindegewebe die Gefahr für Verunreinigung mit Nucleinsäure sehr viel geringer, als bei der Bearbeitung von an Nucleoproteiden so reichen Organen wie Milz und Nieren.

Ich habe mich in erster Linie davon überzeugt, dass nach dem von Levene angegebenen Verfahren aus Tendomucoid eine Substanz erhalten werden konnte, die die Eigenschaften von „Glukothionsäure“ besass.

Das frisch bereitete, zweimal mit Essigsäure, bisweilen auch mit Salzsäure, aus dem Kalkwasserextrakt niedergeschlagene, mit Wasser ausgewaschene Tendomucoid wurde in 2%iger Natronlauge gelöst und einige Tage, wenigstens zwei, in geschlossener Flasche, darin belassen. Dann wurde die Lösung mit Essigsäure schwach angesäuert und eine ziemlich grosse Menge einer gesättigten wässrigen Pikrinsäurelösung, sodann ein Ueberschuss von konzentrierter Essigsäure zugegeben. Der Niederschlag wurde abfiltriert, das Filtrat mit 3—4 Volumina 92%igen Alkohols vermischt und der dadurch entstandene Niederschlag durch Dekantieren, zuerst mit Alkohol, dann mit Alkohol und Aether, zuletzt mit reinem Aether von Pikrinsäure befreit, auf das Filter gebracht, mit absolutem Alkohol ausgewaschen und über Schwefelsäure getrocknet. Die so erhaltene Substanz wurde in wenig Wasser gelöst und durch ein kleines Saugfilter aus zusammengepresstem Papierbrei filtriert. So wurde eine meistens ganz klare, bisweilen etwas opalisierende und viscöse Lösung von saurer Reaktion erhalten, welche auf Zusatz von Chlorbaryum einen Niederschlag absetzte. War die Lösung vorher mit Wasser verdünnt, so blieb sie auf Zusatz von Chlorbaryum ganz klar. Um das Baryumsalz so vollständig wie möglich zu erhalten, wurde die konzentrierte Lösung der Säure mit dem gleichen Volumen Alkohol (92%) vermischt (hierbei blieb die Lösung klar), sodann wurde eine Lösung von Chlorbaryum in 50%igem Alkohol zugegeben. Der entstandene Niederschlag wurde mit 50%igem Alkohol chlorfrei gewaschen und getrocknet. Wurde dabei die zuerst ganz farblose Substanz beim Trocknen grau, was bisweilen stattfand, so wurde sie von neuem in Wasser gelöst, filtriert und mit Alkohol gefällt.

So wurde die Baryumverbindung als ein farbloses Pulver, das in Wasser zu einer klaren Flüssigkeit sich löste, erhalten. Diese Lösung zeigte keine Biuretreaktion und reduzierte Fehlingsche Lösung nicht. Wurde sie aber mit Salzsäure einige Zeit gekocht, dann erhielt sie das Vermögen, zu reduzieren; beim Kochen setzte sich ein Niederschlag von Baryumsulfat ab. Die mit Salzsäure gekochte Lösung gab auch die Orcinreaktion, sei es auch schwach im Verhältnis zu ihrem reduzierenden Vermögen.

Genau auf dieselbe Weise habe ich aus dem von Young<sup>2)</sup> Funismucin genannten Mucoidstoff aus dem menschlichen Nabelstrang Glukothionsäure und ihre Baryumverbindung bereitet. Ebenso wie der aus Tendomucoid er-

<sup>1)</sup> Biochem. Zeitschrift, Bd. XVI, S. 250.

<sup>2)</sup> Journal of Physiol., Vol. XVI, p. 325.

haltene, erwies sich auch dieser Stoff als eine Esterschwefelsäure; mit Salzsäure gekocht, erhielt er das Vermögen, zu reduzieren, auch setzte sich dabei ein Niederschlag von Baryumsulfat ab.

Es gelang mir aber nicht, aus dem nach der Methode von Hammarsten aus der Submaxillardrüse des Rindes dargestellten Mucin nach dem beschriebenen Verfahren Glukothionsäure darzustellen. Dies gelang auch Levene nicht; allerdings hat dieser Forscher, sei es auch auf einem anderen, ziemlich umständlichen Wege, aus Submaxillarmucin eine geringe Menge von einem Stoff, welcher Aehnlichkeit mit Glukothionsäure hatte und eine Esterschwefelsäure zu sein schien, erhalten.<sup>1)</sup>

Allem Anscheine nach darf also wohl angenommen werden, dass die bisher untersuchten mucoiden Stoffe, die als Interfibrillärsubstanz im Bindegewebe vorkommen, inkl. Chondromucoid und Osseomucoid, sich von anderen verwandten Stoffen unterscheiden, da sie Proteide sind, in welchen ausser den Kohlenhydratgruppen ein Schwefelsäurerest  $\text{SO}_2\text{OH}$  anwesend ist. Aus Tendomucoid und aus Funismucin wenigstens wird durch verdünnte Natronlauge bei Zimmertemperatur eine Säure frei gemacht, welche löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und in Aether ist, und welche bei Hydrolyse mittels verdünnter Säure reduzierende Substanzen und Schwefelsäure liefert.

Da ich die Frage, inwieweit die Interfibrillärsubstanz aus dem Bindegewebe der Haut bereitet, mit Tendomucoid und Funismucin gleich zu stellen sei, zu beantworten hatte, schien es mir wünschenswert, zu untersuchen, inwieweit auch aus „Coriomucoid“ nach der Methode von Levene eine Substanz von der Art der Glukothionsäure gewonnen werden könnte.

Wirklich erhielt ich aus Coriomucoid des Rindes, Kalbes, Pferdes, Kaninchens und des Menschen nach Behandlung mit 20%iger NaOH und Abscheidung des Eiweisses mittels Essigsäure und Pikrinsäure eine in Alkohol und Aether unlösliche, in Wasser lösliche Säure, welche keine Biuretreaktion gab, mit Chlorbaryum ein in Wasser schwer, in 50%igem Alkohol unlösliches Salz lieferte, das auch im übrigen in Eigenschaften ganz mit der Glukothionsäure der Sehne und des Nabelstrangs übereinstimmte. Wurde die Lösung der Säure mit Silbernitrat vermischt, so entstand ein flockiger Niederschlag, welcher sowohl in Salpetersäure wie in Ammoniak leicht löslich war. Weiter gab die Substanz eine zwar schwache Orcinreaktion, bei Destillation mit 30%iger HCl lieferte sie ein flüchtiges, ammoniakalische Silberlösung reduzierendes, nach Furfurol riechendes Produkt, beim Sieden mit verdünnter Salzsäure erhielt die Lösung unter Freiwerden von Schwefelsäure starkes Reduktionsvermögen. Mit salzsaurem Phenylhydrazin und Natriumacetat gekocht, gab die reduzierende Lösung einen sich bei Abkühlung abscheidenden, in der Hitze löslichen, aus sehr kleinen Kugeln bestehenden gelbbraunen Niederschlag, welcher nicht weiter untersucht wurde.

Die Schwierigkeit, genügende Mengen der gut gereinigten Substanz zu sammeln, machte es mir unmöglich, alle Präparate auf Abwesenheit von Phosphor zu prüfen. Aus der Substanz, erhalten aus der Haut des Rindes und des Kalbes, wurde in zwei Fällen jedesmal 0,3 bis 0,4 g, nach Zerstörung der organischen Substanz nach Neumann, mit Molybdänsäure beim Kalbe gar kein, beim Rinde ein nur eben sichtbarer Niederschlag erhalten.

<sup>1)</sup> H.-S. Zeitschr. f. Physiol. Chem. Bd. XXXI, S. 405.

Von einigen Präparaten des Baryumsalzes wurde der Stickstoffgehalt nach Kjeldahl ermittelt; auch die Menge der Schwefelsäure, die beim Kochen mit Salzsäure frei wurde. Dazu wurde die Baryumverbindung in 10%iger HCl gelöst und während 4 Stunden bei konstantem Volumen im Wasserbade gekocht. Dann wurde das abgeschiedene Baryumsulfat abfiltriert, ausgewaschen, gegläht und gewogen. Ohne Ausnahme enthielt der Stoff mehr Baryum, als zur Bindung der frei gewordenen Schwefelsäure nötig war. Die vom Baryumsulfat abfiltrierte Flüssigkeit gab jedesmal auf Zusatz von Schwefelsäure von neuem einen Niederschlag. Auf Zusatz von Chlorbaryum blieb sie klar.

Die Resultate waren die folgenden:

Glukothionsaures Baryum aus					
Tendomucoid (Rind)	0,3497 g	gaben	13,34 mg	NH <sub>3</sub> ,	also 3,14% N
	0,1913 "	"	45,8 "	BaSO <sub>4</sub> ,	3,28% S
Funismucin (Mensch)	0,3628 "	"	37,0 "	"	1,40% S
Coriomucoid (Rind) I.	0,1327 "	"	5,78 "	NH <sub>3</sub> ,	3,59% N
	II. 0,3562 "	"	15,12 "	"	3,50% N
(Pferd) I.	0,2654 "	"	58,6 "	BaSO <sub>4</sub> ,	3,03% S
	0,3196 "	"	14,34 "	NH <sub>3</sub> ,	3,70% N
II.	0,3372 "	"	17,52 "	"	4,28% N
	0,2283 "	"	26,3 "	BaSO <sub>4</sub> ,	1,58% S
(Kalb) I.	0,2937 "	"	14,41 "	NH <sub>3</sub> ,	4,04% N
	0,2433 "	"	33,2 "	BaSO <sub>4</sub> ,	1,87% S
II.	0,2291 "	"	28,7 "	"	1,72% S

Glukothionsäure aus Coriomucoid des Kaninchens:

0,1360 g gaben 24,6 mg BaSO<sub>4</sub>, also 2,48% S.

Die Menge der aus der menschlichen Haut erhaltenen Substanz war leider zur Analyse zu klein. Der mucoider Stoff und die aus demselben dargestellte Glukothionsäure kamen aber, was die Eigenschaften anbetrifft, ganz mit den aus der Haut von Tieren bereiteten Stoffen überein.

Levene fand für das Baryumsalz der aus Tendomucoid dargestellten Säure: 2,65% N und 2,51% S.<sup>1)</sup>

Meine Bestimmungen, welche sich auf von verschiedenen Tierarten stammende Stoffe beziehen, liefern keinen Beitrag zur näheren Kenntnis der „Glukothionsäure“, ein Name, der, wie Neuberg bemerkt, für eine Esterschwefelsäure nicht sehr glücklich gewählt ist. Aber, auch wenn zugegeben wird, dass dieser Stoff noch keineswegs genügend rein zur scharfen chemischen Analyse und Charakterisation dargestellt ist, so meine ich doch wohl recht zu haben, die Eigenschaften dieses so leicht von Alkali aus ihren Verbindungen mit Eiweiss frei zu machenden Stoffes in diesem Sinne zu verwerten, dass daraus zu schliessen sei, dass, im Gegensatz zu Reimer und Körner, im Bindegewebe der Haut zwischen den Fibrillen ein mucoider Stoff, welcher mit der Interfibrillärschubstanz der Sehne und des Nabelstranges äusserst nahe verwandt ist, anwesend ist.

<sup>1)</sup> H.-S. Zeitschr. f. Physiol. Chem., Bd. XXXI, S. 401.

No. 377.

# Collegium.

25. IX. 1909.

I. A. L. T. C. — I. V. L. I. C. — A. I. C. I. C.

DECEASED:

GESTORBEN:

DÉCÉDÉ:

Mr. *C. A. Spencer*, Purchase Street, *Boston*, Mass. (U. S. A.)

## *The American Leather Chemists Association (A. L. C. A.)*

Lock Haven, Pa., U. S. A., August 5<sup>th</sup>. 1909.

Dr. J. Gordon Parker, Sec. I. A. L. T. C. Herold's Institute,  
London, S. E. England.

Dear Sir, at a meeting of the council of the American Leather Chemist's Association held in New York July 26<sup>th</sup>, it was unanimously voted to extend to the I. A. L. T. C., a hearty invitation to send a representative to our next annual convention.

As President of the A. L. C. A. I therefore take great pleasure in communicating to you the wishes of the Council, and of the entire Association.

Year by year we are more nearly approaching a common point in our field of labor, which is largely due to personal contact and interchange of ideas.

The next Convention will be held in *Washington D. C. Dec. 2. 3. & 4.* The exact place of meeting will be published later, at which time you will be advised.

Trusting that you may see fit to bring this matter to the attention of the I. A. L. T. C. and that we may be honored by the presence of one of its members, I beg to remain, with high esteem,

Very respectfully yours,

*H. T. Wilson,*  
President.

The Executive Committee of the I. A. L. T. C. sincerely hope that some member or members of the I. A. L. T. C. will be able to accept the invitation of the American Leather Chemists Association to attend their Conference at Washington in December.

*Dr. J. Gordon Parker,*  
Hon. Gen. Sec.

## Pyrocatechingerbstoffe.

*Catechol-tannins. — Tanins catéchiques.*

Von Dr. HANS FRANKE.

Wir entnehmen die nachfolgende Abhandlung über Pyrocatechingerbstoffe der vor kurzem im Selbstverlage des Verfassers erschienenen Broschüre „Die pflanzlichen Gerbstoffe“<sup>1)</sup>. Diese Abhandlung bildet den Schluss des ersten Teiles der Broschüre. Der Verfasser schreibt im Vorwort: „Die vorliegende Arbeit will dem Lederfabrikanten einen Ueberblick über die Gerbstoffchemie geben und zeigen, in welcher Weise ihre Errungenschaften der Lederindustrie zu Gute kommen. Der erste Teil setzt einige Kenntnisse der allgemeinen Chemie voraus, während der Hauptabschnitt über die „Technologie der Gerbstoffe“ auch vom Praktiker ohne theoretische Vorbildung verstanden werden kann.“

K. Sch.

Die Lösungen dieser Gerbstoffe, die das Leder gelblichbraun bis rotbraun färben, sind im allgemeinen beständig; eine Ausnahme machen die Eichen- und Fichtenrinde, die infolge eines gewissen Gehaltes an Ellaggengerbsäure nicht gleich haltbare Lösungen geben und auch bei der Gerbung durch Ellagsäurebildung eine etwas hellere Farbe bewirken.

Abgesehen von dieser Beimischung von Pyrogallolgerbstoff bei Eichen- und Fichtenrinde, sind die Pyrocatechingerbstoffe in den meisten Fällen Gemische von zwei zu einander in engen Beziehungen stehenden Gerbstoffen. Der eine von diesen beiden Gerbstoffen ist eine farblose Substanz, die in kaltem Wasser leicht löslich ist; diese Lösungen aber färben sich sehr bald, ebenso wie der trockene farblose Gerbstoff sehr bald eine rötliche oder bräunliche Färbung annimmt. — Der zweite Bestandteil dieser Gerbstoffgemische ist rötlich oder bräunlich gefärbt; er löst sich nur in heissem Wasser auf, fällt aber beim Abkühlen wieder aus. Durch Behandeln mit Lösungen des farblosen Gerbstoffs können aber erhebliche Mengen des gefärbten Gerbstoffs in Lösung gebracht werden.

In der Gerbereitechnik nennt man diese gefärbten Gerbstoffe — Farbstoffe; die wissenschaftliche Bezeichnung ist Phlobaphen (d. h. Rindenfarbstoff).

Dem praktischen Gerber sind diese Farbstoffe wohlbekannt; es sind die Niederschläge, welche sich aus den Brühen von Fichten- und Eichenrinde und namentlich von Quebrachoholz als Satz oder Schlamm abscheiden und häufig auf dem Leder rotbraune Flecken hervorrufen.

Ueber die Natur dieser Farbstoffe und ihre Beziehungen zu den farblosen Gerbstoffen sind eine Reihe von Untersuchungen ausgeführt worden. Die wichtigsten Ergebnisse sind folgende:

Wird farblose (also lösliche) Eichenrindengerbsäure im geschlossenen Glasrohr längere Zeit mit Wasser auf 100° erhitzt, so findet Bildung einer rotbraunen, schwerlöslichen Substanz statt, die nach Löwe mit dem in der Eichenrinde vorhandenen Farbstoff identisch ist.

Ebenso geht nach Etti die farblose Eichenrindengerbsäure durch stärkeres Erhitzen in den natürlichen Eichenrindenfarbstoff über.

<sup>1)</sup> Zu beziehen vom Verfasser, Dr. Hans Franke, Rötgerstrasse 13, Magdeburg. — Preis der Schrift M. 2.—.

Die Umwandlungen gehen in beiden Fällen unter Wasserabspaltung vor sich.

Von Körner wurde nachgewiesen, dass der farblose Gerbstoff des Quebrachholzes durch Oxydationsprozesse in einen Farbstoff übergeht. Die wässerige Lösung des farblosen Quebrachgerbstoffes verändert sich beim Kochen nicht, wird aber durch die kochende Lösung längere Zeit ein Luftstrom geschickt, so entsteht zunächst eine starke Rotfärbung und danach Abscheidung eines roten Niederschlages, der mit dem im Quebrachholz natürlich vorkommenden Farbstoff übereinstimmen soll.

Ferner machte Körner die Beobachtung, dass die Abdampfrückstände von Quebrachlösungen beim Trocknen sich derart verhalten, dass zunächst eine Abnahme des Gewichts eintritt, welche sich durch das Entweichen der letzten Reste Wasser erklärt; später findet aber eine Gewichtszunahme und schliesslich wieder eine Abnahme statt. Die Gewichtszunahme dürfte wohl auf eine Oxydation zurückzuführen sein.

Weiterhin hat Paessler darauf hingewiesen, dass Leder, die mit Quebracho gegerbt sind, bei Belichtung im direkten oder zerstreuten Sonnenlicht bedeutend nachdunkeln und zwar so, dass dabei der rote Farbenton deutlich hervortritt. Bei diesen Versuchen kamen nun gerade die drei Faktoren zur Geltung, die die Oxydation in besonderem Masse begünstigen: Licht, Luft, Feuchtigkeit (Leder enthält durchschnittlich 18% Wasser<sup>1)</sup>).

Für die Annahme, dass die schwer löslichen Farbstoffe Oxydationsprodukte sind, spricht auch der Umstand, dass durch Reduktionsmittel Entfärbung eintritt. Beim Erhitzen der Farbstofflösungen mit Zink und Schwefelsäure wird völlige Entfärbung erzielt.

Nach Dufour werden Gerbextrakte durch Erhitzen mit Aluminium, Zink oder Zinn aufgehellt (Engl. Patent No. 11502). Nach dem Patent der Bad. Anilin- und Sodafabrik (Franz. Patent No. 362780) können Gerbextrakte durch Behandeln mit Rongalit, einem Produkt, das hydroschweflige Säure enthält, entfärbt werden. Bei beiden Verfahren handelt es sich um Reduktionsprozesse.

Gleichviel ob die in den Gerbmaterien bereits vorhandenen Farbstoffe Produkte einer Wasserabspaltung oder einer Einwirkung des Sauerstoffes sind, für die Praxis behalten die gefundenen Resultate in mehrfacher Beziehung ihren Wert.

Sie lassen sich kurz wie folgt zusammenfassen:

1. Die Farbstoffe stellen den schwerlöslichen Anteil des Gerbstoffgemisches dar.
2. Die in reinem Wasser fast unlöslichen Farbstoffe werden z. T. von der Lösung der farblosen Gerbstoffe aufgenommen.
3. Nur durch kalte Extraktion der Gerbmaterien sind ganz helle Brühen zu gewinnen.

<sup>1)</sup> Durch die Bearbeitung der fertig gegerbten Leder mit Stossmaschinen (Moenus) wird ein grosser Teil des Wassers rasch entfernt und somit einem starken Nachdunkeln bis zu einem gewissen Grade vorgebeugt. Durch Abölen der Leder wird die Einwirkung der Luft vermieden.

4. Die Bildung der schwerlöslichen und gefärbten Gerbstoffe wird bewirkt:

- a) Durch Erhitzen der gelösten Gerbstoffe unter Druck (Farbstoffbildung durch Wasserabspaltung).
- b) Durch Berührung namentlich erwärmter Brühen mit Luft z. B. bei der Fassgerbung (Farbstoffbildung durch Oxydation).

Kalte Lösungen der Pyrocatechingerbstoffe sind sehr beständig. So konnte Paessler bei einer Quebrachobrühe von 2° Bé nach 60tägigem Stehenlassen einen nennenswerten Gerbstoffverlust nicht nachweisen.

Unter Druck erhitzt wurden bei Eichenrinde- und Quebrachoholz folgende Ausbeuten erzielt:

	Eichenrinde	Quebrachoholz
bei 1 Atm. (100°)	11,10/o	21,10/o
„ 2 „ (121°)	8,00/o	21,50/o
„ 4 „ (144°)	5,60/o	18,40/o
„ 6 „ (159°)	3,20/o	13,60/o

Demnach ist der Quebrachogerbstoff verhältnismässig beständig gegen nicht zu hohe Temperaturen.

Ein von der Regel gänzlich abweichendes Verhalten zeigt der Gerbstoff der meisten Mangroverinden. Nach den Versuchen Körners ist in letzterer überhaupt kein farblos Gerbstoff vorhanden. Der stark gefärbte Gerbstoff der Mangroverinden zeigt dabei — im Gegensatz zu allen anderen Farbstoffen — die denkbar grösste Leichtlöslichkeit in Wasser. Die mit Mangroverinde gegerbten, allerdings schon recht stark gefärbten Leder dunkeln am Licht fast gar nicht nach.

Es ist schon darauf hingewiesen, dass die Farbstoffe in Wasser fast unlöslich sind, dagegen sich in Gerbstofflösungen zum Teil wieder auflösen. Namentlich sind schwächere Gerbstofflösungen befähigt, ziemliche Mengen Farbstoff aufzunehmen; bei etwas höheren Konzentrationen pflegen dann meist wieder Farbstoffausscheidungen einzutreten. — Es fragt sich nun, ob diese Farbstoffe überhaupt im Stande sind, eine gerbende Wirkung auszuüben. Bevor hierauf näher eingegangen werden kann, ist eine Orientierung über die Natur der Gerbstofflösung notwendig.

Das verschiedenartige Verhalten chemischer Verbindungen bei der Diffusion durch tierische Membranen wurde zuerst von Graham studiert. Er fand hier so überraschende, im höchsten Grade auffallende Gegensätze, dass er von „zwei verschiedenen Welten der Materie“ sprechen konnte. Es zeigte sich nämlich, dass gewisse gelöste Substanzen mit grösster Leichtigkeit durch Membranen oder Pergamentpapier in reines Wasser übertreten, andere hingegen sehr langsam oder fast gar nicht. Graham fand auch, dass Beziehungen bestehen zwischen dem Diffusionsvermögen und den physikalischen Eigenschaften der gelösten Körper, und zwar waren die Verhältnisse derartig, dass Substanzen, die kristallisieren, zu den schnell diffundierenden gehörten, amorphe hingegen nur unbedeutend diffundieren. Graham nannte die ersteren Kristalloide, die letzteren Kolloide. Zu den Kolloiden gehören u. a. der Leim (colla, daher der Name der ganzen Klasse), Eiweiss, Stärke, Dextrin, die Gerbstoffe und noch andere im Tier- und Pflanzenreich häufig vorkommende Stoffe.

Die Bestimmung der Molekulargewichte ergab für die in Wasser gelösten Kolloide ganz allgemein sehr hohe Werte und es liegt deshalb die Annahme nahe, dass die geringe Diffusionsfähigkeit in einfacher Weise als eine Folge der Molekulargrösse aufzufassen ist. Ebenso wird die zweite charakteristische Eigenschaft dieser Körper, die amorphe Form, sich so klären lassen, dass in den grossen Molekülen die innere Reibung so bedeutend ist, dass die Atome nicht mehr den beim Kristallisationsprozess tätigen Richtkräften zu folgen vermögen.

Es sei nun auf die wesentlichen Unterschiede zwischen kristalloiden und kolloiden Lösungen hingewiesen.

Wahre Lösungen sind völlig homogen, d. h. sie erweisen sich sowohl bei der Betrachtung mit dem unbewaffneten Auge als auch bei eingehender Untersuchung mit dem Mikroskop und mit dem Ultramikroskop als völlig gleichmässig, es sind keine einzelnen Teilchen darin erkennbar. Ebenso zeigen wahre Lösungen durch Zusatz von Elektrolyten keine Veränderung — vorausgesetzt, dass nicht eine chemische Reaktion eintritt.

Ganz anders verhalten sich die kolloiden Lösungen. Die Untersuchung solcher Flüssigkeiten mit dem Ultramikroskop nach Siedentopf und Zsigmondy hat ergeben, dass die Kolloide nur „Pseudolösungen“ bilden, die ganz auffallende Analogien zeigen zu den Suspensionen unlöslicher Substanzen in Wasser. — Man kann z. B. Ultramarin in geeigneter Weise in Wasser verteilen. Es entsteht dabei eine Suspension, die lange Zeit unverändert stehen kann, ohne wesentlich abzusetzen; auch gelingt es solche Suspensionen unverändert durch Papier zu filtrieren. In derselben Weise lassen sich wässrige Schwefelarsensuspensionen behandeln. — Setzt man nun aber zu diesen Suspensionen geringe Mengen eines indifferenten Elektrolyten, Kochsalz, Salmiak oder dergl., so wird der unlösliche Körper niedergeschlagen und zugleich filtrierbar.

Die kolloiden Lösungen zeigen ein Verhalten, das dem der Suspensionen auffallend ähnelt. Man hat sich diese merkwürdigen Eigenschaften der Suspensionen und der kolloiden Lösungen in folgender Weise zu erklären versucht. Die einzelnen Teile der Pseudolösungen sind fortwährend in lebhafter Bewegung begriffen, sie unterliegen nicht den Gesetzen der Schwerkraft. Von Thoulet ist nachgewiesen, dass die Konzentration einer Lösung an der Oberfläche darin befindlicher Körper grösser ist als in einem Abstände von derselben. Fügt man also zu einer kolloiden Lösung oder zur Suspension eines unlöslichen Körpers in Wasser eine indifferente, in Wasser lösliche Substanz so werden sich die einzelnen Teilchen in der Flüssigkeit mit einer Schicht höher konzentrierter Lösung umgeben und durch diese Beschwerung veranlasst zu Boden sinken.

Von Körner und Bilz, sowie von Springs sind Gerbstofflösungen ultramikroskopisch untersucht worden. Sowohl bei Quebracho wie bei Tannin ist gefunden worden, dass die wässrigen Gerbstofflösungen nicht homogen sind, sondern Pseudolösungen darstellen.

In ihrem Verhalten Elektrolyten gegenüber zeigen die einzelnen Gerbstofflösungen verschiedenartiges Verhalten. So bewirkt ein Zusatz von Kochsalz zu  $\frac{1}{2}\%$ iger Tanninlösung keine Abscheidung, in klaren  $\frac{1}{2}\%$ igen Quebracholösungen erzeugt Salzzusatz erst nach längerem Stehen eine Fällung.



Säuren fallen aus nicht so schwachen Lösungen Niederschläge aus. Berzelius nahm an, dass der durch Zugabe von Schwefelsäure zu Tanninlösungen gebildete Niederschlag schwefelsaurer Gerbstoff sei. Strecker dagegen wies nach, dass die Fällung aus reinem Tannin bestand, das durch Schwefelsäure unlöslich geworden war. In einer hinreichenden Menge Wasser löst sich das Tannin wieder auf.

Für die Praxis ist die Empfindlichkeit der klaren Gerbstofflösungen gegen Säuren, wie Schwefelsäure, Essigsäure, Milchsäure etc., von Bedeutung, da in stark sauren Gerbbrühen gerade infolge ihres Säuregehaltes leicht Gerbstoffabscheidungen erfolgen können. Es wird deshalb von den Gerbern grosser Wert auf die Säurebeständigkeit von Extrakten gelegt. Die kaltlöslichen Quebrachoextrakte, die meist dieser Forderung genügen, verdanken ihre Beständigkeit gegen Säuren entweder einer eingreifenden chemischen Veränderung durch das Sulfitieren (Patente von Lepetit, Dollfus & Gansser, Mailand und H. Renner & Co., Hamburg) oder einer erheblichen Verminderung ihres Farbstoffgehaltes, die gleichfalls auf chemischem Wege zu erreichen ist (Patent Dr. Redlich, Wilsdorf i. Böhmen). Gerade der gelöste Farbstoff wird durch Säuren besonders leicht ausgeschieden.

Bei einer gründlichen Extraktion von Quebrachoholz, Fichten- und Eichenrinde und ferner allen farbstoffhaltigen Gerbmaterien — ausser Mangroverinde — erhält man Brühen, die beim Abkühlen sich stets mehr oder weniger stark trüben. Es sind Farbstoffsuspensionen erhalten worden, die bei längerem Stehen starke Abscheidungen von Schlamm zeigen. Ein Teil des Farbstoffs setzt sich aber selbst nach langer Zeit nicht ab; namentlich bei schwächeren Brühen findet eine völlige Klärung überhaupt nicht statt. — Auch diese Suspensionen zeigen das charakteristische Verhalten der kolloiden Lösungen. Häufig genug kann man sie beliebig oft durch Papier filtrieren, ohne dadurch das geringste Klarwerden zu erzielen. Erst durch Elektrolyte, Salze wie Säuren, werden die unlöslichen Körper glatt abgeschieden. Ganz besonders hat sich hierfür der Alaun bewährt, der eine rasche Klärung und gleichzeitig noch — wohl infolge chemischer Einwirkung — eine oft recht erwünschte Aufhellung der klaren Brühe bewirkt.

\* \* \*

Die Ultramikroskopie hat uns darüber aufgeklärt, dass nicht nur die trübe erscheinenden Suspensionen, sondern auch die ganz klaren Lösungen der Gerbstoffe aufzufassen sind als Flüssigkeiten, in denen die Gerbstoffe nur im Zustande einer weitgehenden Zerteilung enthalten sind, nicht aber in wirklicher gelöster Form. Nur von der Grösse der Teilchen hängt es ab, ob die gerbstoffhaltigen Flüssigkeiten unserem Auge als trüb oder klar erscheinen. — Von solcher Anschauung über das Wesen der Gerbstofflösungen ausgehend scheint die Frage berechtigt, ob die Bestandteile, die eine Brühe trüben und sich schliesslich daraus ausscheiden, nicht doch befähigt sind gerbend zu wirken. Andererseits aber ist auch nicht ausgeschlossen, dass zwischen der Teilchengrösse der Gerbstoffe und ihrer Fähigkeit in die Haut einzudringen ein Zusammenhang vorhanden ist.

Ueber die Gerbwirkung des Schlammes, also der Farbstoffe, die sich aus den Brühen abscheiden, gehen die Ansichten weit auseinander.

Procter bemerkt, dass er mit abfiltriertem Schlamm Blösse gut gerben konnte und verlangt, dass auch die schwer löslichen Stoffe bei der Analyse als Gerbstoff in Rechnung gebracht werden.

Ebenso ist nach J. v. Schröder der schwerlösliche Gerbstoff, der sich aus stärkeren Brühen (von speziell Fichte und Quebracho) abscheidet, keineswegs wertlos für den Gerber. Der zuerst ausgeschiedene Gerbstoff löse sich allmählich auf und könne dann wenigstens zum Teil ausgenützt werden. Einen ähnlichen Standpunkt betreffs der gerbenden Eigenschaften des Schlammes scheint Bögh einzunehmen.

Nach der ausführlichen Arbeit über „Bestimmung der Löslichkeitsverhältnisse von Extrakten“ von Paessler, ist dagegen ein Extrakt um so wertvoller, je klarer die daraus hergestellten Brühen sind und je weniger Satz sie abscheiden.

Eitner hat sehr umfangreiche Versuche über den Gerbwert der Farbstoffe angestellt. Bei diesen Versuchen wurde der Schlamm zunächst gründlich ausgewaschen, der Rückstand in Wasser gelöst und mit der so erhaltenen Brühe die Gerbung ausgeführt. Das erhaltene Produkt war nach Eitner stark dunkel gefärbt, bleichig und brüchig. Es verdiente kaum noch die Bezeichnung Leder. — Gerade die Versuche Eitners sind besonders instruktiv, denn es wurde dabei die Tatsache entsprechend berücksichtigt, dass der Schlamm zwar einerseits aus dem unlöslichen Farbstoff besteht, aber andererseits viel gelösten Gerbstoff enthält, der aus der Brühe herrührt. Eitner hat nun bei seinen Versuchen besonderen Wert darauf gelegt, dass dieser Gerbstoff aus dem Unlöslichen zunächst durch Auswaschen mit Wasser verdrängt wird. Die Versuche Eitners mit dem vom löslichen Gerbstoff nahezu befreiten Farbstoff beweisen, dass eine wirkliche Gerbwirkung durch die unlöslichen Substanzen kaum noch hervorgebracht werden kann.<sup>1)</sup>

Auch von Manstetten ist auf den verschiedenen Wert von schwer- und leichtlöslichem Gerbstoff hingewiesen worden. Manstetten hält den einen für „schlechten“, den andern für „guten“ Gerbstoff, und er deutet auch ein Verfahren an, nach welchem die Unterscheidung der beiden Gerbstoffarten sich ermöglichen lassen soll.

Nach Manstetten kommen die Resultate der gewichtsanalytischen und der Löwenthal'schen Methode sich am nächsten bei den aus den Gerbmaterien kalt hergestellten Lösungen; sie liegen bedeutend weiter auseinander bei der vergleichenden Untersuchung der Brühe, die man erhält, wenn man die bereits kalt ausgelaugte Lohe weiter heiss extrahiert. Die Manstetten'schen Ausführungen sind so zu verstehen: Durch kalte Auslaugung entzieht man dem Gerbmateriel hauptsächlich leicht löslichen guten Gerbstoff; wird dieses z. t. extrahierte Gerbmateriel nun weiter heiss ausgelaugt, so gewinnt man eine Brühe, die nun auch erhebliche Mengen von gefärbtem, schwerlöslichem, d. h. schlechtem Gerbstoff enthält. Der Kaliumpermanganatverbrauch bei der Titra-

<sup>1)</sup> Das Verfahren von Dr. Albert Redlich (Wilsdorf i. Böhmen) zur Erzeugung von kaltlöslichen Gerbextrakten beruht auf dem Prinzip einer rationellen Trennung des leichtlöslichen Gerbstoffes vom schwerlöslichen, an sich wertlosen Farbstoff. Nach Eitner haben sich die nach diesem Patent gewonnenen kaltlöslichen Extrakte „Triumph“ und „Monopol“ bei ihrer praktischen Anwendung aussergewöhnlich gut bewährt.

tion wird bei der ersten Brühe verhältnismässig grösser sein als bei der zweiten, da in letzterer der Gerbstoff in bereits oxydierter Form als Farbstoff vorhanden ist. Die Grösse des Permanganatverbrauches bestimmt die Höhe der Gerbstoffprocente nach Löwenthal. Wird also viel Permanganat verbraucht, so liegt auch viel nichtoxydierter, d. h. guter Gerbstoff vor, das Resultat der Titration kommt dem gewichtsanalytisch gefundenen Gesamtgerbstoffgehalt nahe.

Zur Bewertung des Gerbstoffs nach Manstetten wird stets die Ausführung der gewichtsanalytischen Methode zur Ermittlung des gesamten Gerbstoffgehaltes und ferner die Bestimmung der Gerbstoffprocente nach Löwenthal zur Bestimmung des relativen Sauerstoffverbrauches nötig sein.

**Extracts from**      **Auszüge aus anderen**      **Extraits**  
**other Journals:**      **Zeitschriften:**      **d'autres journaux:**

*L'étude des Extraits Tannants. La Décoloration par le lait.*

Par Urbain J. Thuau. („Le Cuir“ 1909, No. 12.)

Sous cette rubrique l'auteur rappelle le procédé de décoloration des extraits tanniques par le lait et en particulier par le lait écrémé, procédé breveté par un suédois Monsieur Tilberg.

Dans cette décoloration le petit lait ajouté à l'extrait et porté à une température supérieure à 70° Centigrades, laisse coaguler son albumine, tandis que la caséine soumise à l'action du tannin se précipite en entraînant les matières colorantes ou colorées contenues dans l'extrait. Le sucre de lait ou lactose reste dans l'extrait et contribue au tannage, dit l'inventeur, par la formation d'acide lactique qui aide le gonflement du cuir.

Monsieur Thuau met en garde contre le rapprochement que l'on pourrait faire de ce procédé de décoloration et celui au sang. Il explique en effet que dans la décoloration au sang aucun produit ne se trouve ajouté puisque le sang se coagule intégralement, tandis que dans la décoloration au lait on introduit dans l'extrait du lactose qui donne par suite de l'acide lactique, d'où fermentation de l'extrait.

Il ne retient comme point intéressant de ce procédé que la coagulation de la caséine produit commercial facilement soluble dans une faible solution de carbonate de soude. Cette caséine est alors facilement précipitée de sa solution alcaline par l'extrait lui même s'il est acide, ou par addition d'acide organique ou de sels tels que le sulfate de magnésie déjà employé comme décolorant.

P. K.

### *Matières pour le finissage.*

(„La Halle aux Cuirs“ 1909, No. 34.)

Cet article traite du sang et de l'albumine de sang comme agents de finissage; il donne alors la préparation de ces deux produits et indique le moyen d'éviter leur putréfaction.

P. K.

Honorary Editor, Ehren-Redakteur, Rédacteur d'honneur  
Karl Schorlemmer in Worms a. Rh.

No. 378.

# Collegium.

2. X. 1909.

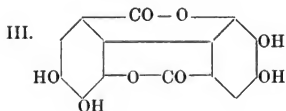
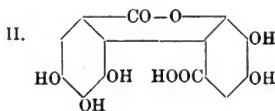
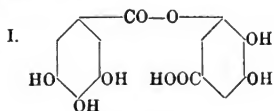
## Zum Mechanismus der Phlobaphenbildung.

*The formation of Phlobaphenes. — Du mécanisme de la formation des Phlobaphènes.*

Von M. NIERENSTEIN und T. A. WEBSTER.

Bei der Redaktion eingelaufen am 15. IX. 1909.

Schon vor einiger Zeit haben wir<sup>1)</sup> in Anschluss an die früheren Mitteilungen von Körner<sup>2)</sup>, Tschirch<sup>3)</sup> und, auch Nierenstein<sup>4)</sup> die Phlobaphene (Gerberrot) als die Oxydationsprodukte der Pyrocatecholgerbstoffe aufgefasst und sie mit der „Blume“ (Ellagsäure) der Pyrogallolgerbstoffe verglichen. Die „Blume“ entsteht, wie es der Eine<sup>5)</sup> von uns schon früher in diesem Organe ausgeführt hat, entweder durch Zuckerabspaltung aus dem Ellagsäureglucosid oder durch chemische Eingriffe in ein der Ellagsäure nahestehendes Produkt. Als solche Muttersubstanz hat sich, wie es die Arbeiten Nierenstein's<sup>6)</sup> gelehrt haben, das Tannin und zwar die Digallussäure I-Komponente des Tanningemenges erwiesen. Es erleidet nämlich diese bei der Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd eine Zusammenschweissung der Kerne, wobei Luteosäure II entsteht, die dann unter Wasserabspaltung in Ellagsäure III übergeht.



Dieser Uebergang von Tannin in Ellagsäure wurde von Nierenstein<sup>7)</sup> auch unter anderen Oxydationsbedingungen und von Herzig und Frl.

<sup>1)</sup> M. Nierenstein u. T. A. Webster. Berichte 41 p. 80 (1908) Collegium 1908 p. 61.

<sup>2)</sup> Th. Körner. Collegium 1904.

<sup>3)</sup> A. Tschirch. Chemisches Zentralblatt Bd. 1 p. 583 (1891).

<sup>4)</sup> M. Nierenstein. Berichte 40 p. 4575 (1907) Collegium 1908 p. 22.

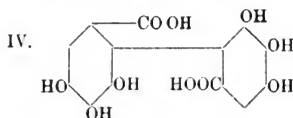
<sup>5)</sup> M. Nierenstein. Collegium 1905 p. 21.

<sup>6)</sup> M. Nierenstein. Berichte 41 p. 3018 (1908) Collegium 1908 p. 502.

<sup>7)</sup> M. Nierenstein. Berichte 41 p. 77 (1907) Collegium 1908 p. 58.

v. Brunneck<sup>1)</sup> wie auch von Sisley<sup>2)</sup> beobachtet. Dass sich auch ähnliche Vorgänge in der Pflanze abspielen, wird umso mehr wahrscheinlich, als der Eine<sup>3)</sup> von uns aus den Myrobalanen neben dem Tannin und Ellagsäure auch Luteosäure isoliert hat.

Dagegen können wir uns nicht die Ellagsäurebildung im Sinne der Dekker'schen<sup>4)</sup> Formelierung vorstellen. Nach Dekker geht z. B. die Algarobilla-Gerbsäure IV durch Wasserabspaltung in Ellagsäure über.



Solchen Falls wäre die Diphenylbindung in der betreffenden Gerbsäure schon präformiert und wäre bei der Zinkstaubdestillation Diphenyl V in guter Ausbeute zu erwarten.



Dieses ist aber bekanntlich nicht der Fall, da man neben Fluoren VI und Diphenyläthen VII nur Spuren Dyphenyl erhält.

Wir haben nun auch des Weiteren die Phlobaphenbildung aus der Mangroven-Gerbsäure quantitativ verfolgt. In eine Gerbstofflösung wurden eingeleitet:

1. Kohlensäure freie Luft.
2. Luft.
3. Sauerstoff.
4. Luft bei Gegenwart von Wasserstoffsuperoxyd.

In allen diesen Fällen nahm, wie es aus der untenstehenden Tabelle ersichtlich ist, der Gerbstoffgehalt mit der Zunahme an Phlobaphenen ab.

Ausserdem haben wir noch folgende Oxydationsprodukte der Mangroven-Gerbsäure untersucht:

1. Das Sauerstoffoxydationsprodukt; dieses gab bei der Zinkstaubdestillation Anthracen. Nierenstein<sup>5)</sup> hat bekanntlich Anthracen aus dem Phlobaphen der Quebrachogerbsäure isoliert. Doch sei gleich hier darauf hingewiesen, dass Dekker<sup>6)</sup> aus dem Phlobaphen von *Eucalyptus*

<sup>1)</sup> J. Herzig u. M. v. Brunneck, Monatshefte 29 p. 462 (1908).

<sup>2)</sup> P. Sisley. Bulletin 5 p. 727 (1909).

<sup>3)</sup> M. Nierenstein. Berichte 42 p. 353 (1909) Collegium 1909 p. 161.

<sup>4)</sup> J. Dekker. Collegium 1909 p. 297.

<sup>5)</sup> M. Nierenstein. Berichte 40 p. 4575 Collegium 1908 p. 22.

<sup>6)</sup> J. Dekker l. c.

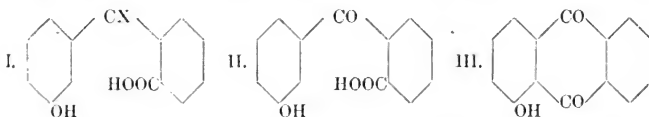
*occidentalis* Diphenyl erhalten haben will, so dass man einstweilen das Anthracen nicht als die eigentliche Muttersubstanz der Phlobaphene ansehen darf. Ausserdem hat auch der Eine<sup>1)</sup> von uns bei der Zinkstaubdestillation des Purpurotannins — dem roten Oxydationsprodukt des Leukotannins — Naphtalin erhalten.

2. Das Wasserstoffsuperoxyd-Oxydationsprodukt gab bei der Zinkstaubdestillation Diphenylmethan. Wir bezeichnen dieses Oxydationsprodukt als das  $\alpha$ -Phlobaphen der Mangroven-Gerbsäure.

3. Das Kaliumpersulfat-Oxydationsprodukt (Oxydation in essigsaurer Lösung bei Gegenwart von Schwefelsäure nach A. G. Perkin und Nierenstein) gab bei der Zinkstaubdestillation Anthracen. Für dieses Produkt schlagen wir den Namen  $\beta$ -Phlobaphen der Mangroven-Gerbsäure vor. Allem Anscheine nach ist es mit dem Sauerstoffoxydationsprodukt identisch.

4. Ausserdem fanden wir, dass das  $\alpha$ -Phlobaphen beim Kochen mit verd. Schwefelsäure in das  $\beta$ -Phlobaphen übergang, d. h. bei der Zinkstaubdestillation Anthracen lieferte.

Versucht man es von dem Obenangeführten auf den Mechanismus der Phlobaphenbildung zu schliessen, so ist höchst wahrscheinlich, dass die Phlobaphenbildung zum Teil auf Oxydation-, zum Teil auf Anhydrationsvorgängen beruht. Auch kann man sich die Mangroven-Gerbsäure und dieses mit der grössten Reserve schematisch als Formel I vorstellen, solchen Falles würde eventuell die Phlobaphenbildung über das  $\alpha$ -Phlobaphen II zum



$\beta$ -Phlobaphen III verlaufen, was dann den zwei Phasen (Oxydation u. Wasserabspaltung) der Blumbildung entsprechen würde.

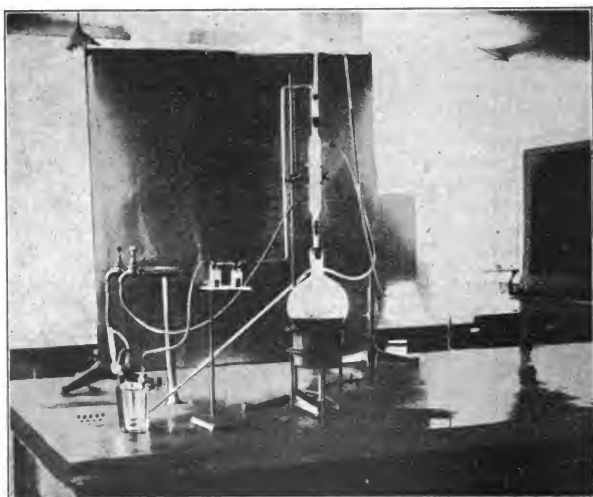
### Experimenteller Teil.

Für die quantitative Bestimmung der Phlobaphenbildung benutzten wir umstehenden Apparat, der es ermöglichte, den Wasserverlust während der Experimentdauer zu kontrollieren.

30 gr feinvermahlene Mangroven-Rinde wurden heiss mit einem Liter Wasser ausgezogen und nach dem Abkühlen auf zwei Liter aufgefüllt. Die Gerbstoffbestimmung wurde nach der Kaseïn-methode (Körner-Nierenstein) ausgeführt (8 gr Kaseïn für 100 ccm des Extraktes). Nach Ablauf der Oxydation (120 Stunden) wurde der Gewichtsverlust an Wasser bestimmt, dieser betrug von 12—15 gr  $H_2O$  für 1850 ccm Extrakt. Untenstehende Tabelle gibt die so erhaltenen Resultate.

<sup>1)</sup> M. Nierenstein. Berichte 42 p. 1122 (1909) Collegium 1909 p. 269.

No.	Oxydationsbedingung	Gerbstoffgehalt in 50 ccm	
		vor der Oxydation	nach der Oxydation
I	Kohlensäure freie Luft	.2099 gr	.1913 gr
II	do. " "	.1485 "	.1290 "
III	Luft	.1964 "	.1674 "
IV	Sauerstoff	.1544 "	.1180 "
V	do.	.1872 "	.1392 "
VI	Luft und H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	.1939 "	.1172 "



Die Abnahme des Gerbstoffgehaltes ist aus dem Angeführten augenscheinlich. Dagegen konnten wir auch eine deutliche Farbenzunahme mittelst des Tinktometers feststellen, was also auf die Transformation der Gerbsäure in das Phlobaphen schliessen lässt.

No.	Oxydationsbedingung	Farbe	
		vor der Oxydation	nach der Oxydation
IV	Sauerstoff	64 B	1220 R
V	do.	80 B	1220 R
VI	Luft u. H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	58 B	1240 R

Was nun die verschiedenen Oxydationsprodukte anbetrifft, so wurden für das

### Sauerstoffoxydationsprodukt

die Niederschläge der Experimente I—V gesammelt, mit Wasser sorgfältig gewaschen und der Zinkstaubdestillation unterworfen. Wir erhielten hierbei ein Oel, das bald erstarrte und nach einigem Umkrystallisieren aus Alkohol schöne fluoreszierende Schuppen bildete, Schmpkt. 208° (Anthracen 213°). Mit Pikrinsäure in Benzollösung versetzt kleine Nadelchen, Schmpkt. 169°. Für die Elementaranalyse reichte das so erhaltene Material nicht aus.

### Wasserstoffsuperoxyd-Oxydationsprodukt.

Je 10 gr Mangroven-Gerbsäure (nach Trimble) in 1½ Ltr. Wasser gelöst wurden mit 30 cc Wasserstoffsuperoxyd am Steigerrohr 8—10 Stunden gekocht, der hierbei erhaltene Niederschlag gesammelt, getrocknet und mit Zinkstaub destilliert. Das hierbei erhaltene Oel erstarrte in 4—5 Tagen, wurde dann auf Ton abgepresst und aus Chloroform umkrystallisiert, aus welchem Lösungsmittel es in kleinen Täfelchen krystallisierte. Schmpkt. 25° (Diphenylmethan Schmpkt. 27°).

$C_{13}H_{12}$	Ber. C 92.91	H 7.14
	Gef. „ 92.05	„ 7.23

### Kaliumpersulfat-Oxydationsprodukt

Je 10 gr Mangroven-Gerbsäure wurden mit 10 gr feingepulvertem Kaliumpersulfat in 100 ccm Eisessig gelöst und scharf aufgeköcht. In die kochende Lösung wurden tropfenweise unter lebhaftem Umschütteln 5 ccm konz. Schwefelsäure hinzugefügt und das Reaktionsgemenge in viel kaltes Wasser geschüttet. Das so erhaltene Produkt, ein tiefrotes, amorphes Pulver wurde mit Wasser gewaschen und ergab bei der Zinkstaubdestillation, aus Alkohol umkrystallisiert, Anthracen, Schmpkt. 209—210°.

$C_{14}H_{10}$	Ber. C 94.38	H 5.62
	Gef. „ 94.72	„ 6.12

### Umwandlung von $\alpha$ -Phlobaphen in $\beta$ -Phlobaphen.

10 gr  $\alpha$ -Phlobaphen in 150 ccm 1%  $H_2SO_4$  suspendiert wurden 15 Stunden am Rückflusskühler gekocht und der abfiltrierte Niederschlag solange mit heissem Wasser gewaschen, bis keine Schwefelsäure mehr nachzuweisen war. Auch hier erhielten wir bei der Zinkstaubdestillation Anthracen, Schmpkt. 210 bis 211°. Mit Pikrinsäure in Benzol versetzt, Schmpkt. 167°.

$C_{14}H_{10}$	Ber. C 94.38	H 5.62
	Gef. „ 93.97	„ 5.42

Die Arbeit wird fortgesetzt.

The Bio-Chemical Department. The University of Liverpool.



<b>Extracts from</b>	<b>Auszüge aus anderen</b>	<b>Extraits</b>
<b>other Journals:</b>	<b>Zeitschriften:</b>	<b>d'autres journaux:</b>

***Allgemeines über Reinigen und Klären der Extrakte.***

Von Prof. Julius Wladika. („Der Gerber“ No. 836 XXXV. Jahrg., 1. Juli 1909.)

Die Reinigung (Entfärbung) und Klärung der Dünnextakte ist einer der wichtigsten Vorgänge in der Extrakterzeugung und die sachgemässe Durchführung derselben von so weitgehender Tragweite, dass von dieser Operation geradezu die Lebensfähigkeit des betreffenden Fabrikunternehmens nach jeder Richtung hin abhängig gemacht ist. Bei der Erörterung und Feststellung der Umstände, welche insbesondere die Reinigung und Klärung der gerbstoffhaltigen Auszüge bedingen, muss man sich vor allem vor Augen führen, dass der Konsument an das Endprodukt, also den Extrakt, eine ganze Reihe von Anforderungen stellt und es sind also die letzteren, welche die Durchführung einer solchen Operation notwendig machen. Im allgemeinen wird man Diffusionsbrühen dem Reinigungs- und Klärungsverfahren unterwerfen, um die spezifischen Eigenschaften des in ihnen enthaltenen Gerbstoffes zu heben oder mit anderen Worten gesagt, um den schlechten Einfluss anderer ausser Gerbstoff in den Brühen enthaltenen Körper zu beseitigen. Als störende Begleiter des Gerbstoffes gelten die gerbstoffähnlichen Farbstoffe, die Sacharo-Kolloide, die harzartigen Körper und endlich der schwer lösliche Gerbstoff selbst. Welche Anforderungen werden nun an die Reinigungssysteme gestellt? Im Allgemeinen lässt sich diese Frage dahin beantworten, dass ein Reinigungsverfahren vor allem so einfach als möglich durchführbar und billig sei und die gewünschten Resultate liefere. Im Besonderen werden diese Anforderungen von verschiedenen Umständen, die oft zu einander in Widerspruch stehen, wesentlich beeinflusst. Einem solchen begegnet man sofort, wenn man bedenkt, dass man die schlechte Farbe, wie solche den meisten Gerbstoffauszügen eigentümlich ist, so gut wie möglich durch Reinigen entfernen muss, hingegen den Gerbstoffgehalt ohne irgend welche Veränderung nicht nur erhalten, sondern heben soll. Nun ist es aber infolge der mangelhaften Kenntnisse der Eigenschaften der gerbstoffähnlichen Farbstoffe und der Gerbstoffe selbst ein Ding der Unmöglichkeit, dieselben vorteilhaft zu trennen, da beide dieselben Reaktionen zeigen; versucht man nun die ersteren zu entfernen, so entfernt man auch gleichzeitig wertvollen Gerbstoff, wodurch man die Brühen gerbstoffärmer und nicht gerbstoffreicher macht, sodass dadurch der Erfolg der Reinigung ein recht zweifelhafter wird. Man muss daher von einem guten Reinigungssysteme fordern, dass es die gerbstoffähnlichen Farbstoffe, so weit als möglich, entfernt, ohne dass hierbei wesentliche Gerbstoffverluste auftreten. Selbstredend ist es die Sache vieler Versuche und grosser Erfahrungen, ein Reinigungssystem in diesem Sinne anzupassen, was um so schwieriger ist, da für dieses Zusammenstimmen eine jede theoretische Grundlage fehlt. Von einem brauchbaren Reinigungssystem muss weiter gefordert werden, dass dasselbe auch unter ungünstigeren Bedingungen, also z. B. wenn grössere, unvermeidliche Verschiebungen in den physikalischen Eigenschaften und in der chemischen Zusammensetzung der Diffusionsbrühen eintreten, immer imstande ist, gleichförmige Resultate, soweit es selbstredend möglich ist, zu liefern.

Ausserdem gibt es noch verschiedene andere Momente, welche von einem Reinigungs- und Klärungssystem gefordert werden müssen, die jedoch mehr oder weniger speziell sind und von dem ganzen Wesen des betreffenden Verfahrens abhängen.

Die Reinigungsverfahren können allgemein in zwei Gruppen, in heisse und kalte Systeme, eingeteilt werden, d. h. nach der Temperatur, welche die Diffusionssäfte während der Vornahme der Operation haben. Als heisse Systeme gelten solche, bei welchen die Reinigung und Klärung zwischen 60° und 100° Celsius, seltener bei Kochhitze der Brühe, vorgenommen wird, indess bei kalten Systemen die Temperatur der Säfte sich zwischen 28°—15° Cel. bewegt. Doch ist mit dieser Gruppierung nicht eine so scharfe Grenze gezogen, wie geglaubt werden könnte, und speziell ist der Uebergang der heissen Systeme zu den kalten kein so ausgeprägter, denn z. B. kann die Reinigung bei einer höheren Temperatur vorgenommen werden, indess die eigentliche Klärung der gereinigten Brühe erst nach dem Niederkühlen stattfinden wird, sodass demzufolge die Reinigung und Klärung des Diffusionssaftes nach beiden Arten vorgenommen wurde. Was nun die Vorteile bzw. Nachteile der beiden Systemespezies im Vergleiche gegeneinander anbelangt, so sind die heissen Systeme viel expeditiver als die kalten und bedürfen selbst für Massenerzeugung keiner besonders grossen Anlagen, weil die Sätzung der Brühe infolge der höheren Temperatur eine durchschnittlich 3—5 mal schnellere ist; auch geben dieselben eine grössere Mehrausbeute, als die kalten, an Extrakt; hingegen haben dieselben den Nachteil, dass die auf diese Art erhaltenen gereinigten Brühen nach dem Eindicken nicht so gut lösliche, oft leicht getrühte Extrakte ergeben, als die auf kaltem Wege gewonnenen. Da aber die leichte Löslichkeit und Reinheit der Extrakte als eine Hauptbedingung bei der Verwendung, also auch beim Verkaufe derselben gilt, so hat man die Reinigung und Klärung auf heissem Wege entweder ganz verlassen oder zweckentsprechend mit der auf kaltem kombiniert. Moderne Systeme arbeiten mit noch wesentlich niedrigeren Temperaturen, als durch die Abkühlung mit Wasser allein erreicht werden kann, wozu aber die Aufstellung von speziellen Kühlanlagen notwendig ist, und erreichen Produkte, welche sich durch ihre ganz besondere Löslichkeit und Reinheit auszeichnen.

Für die Durchführung der Reinigungs- und Kläroperation bedarf man eines Reinigungsmittels. Von solchen sind eine grosse Anzahl, zumeist Chemikalien, namentlich für die kalten Systeme vorgeschlagen und durch Patente geschützt worden. Für die Reinigung der Brühen auf warmem Wege eignet sich speziell das Albumin, wie dasselbe beim System Gondola in Form von Blutalbumin verwendet wird und das Casein, wie es das System Morrand vorgeschlagen hat. Man hat auch, allerdings erfolglos, versucht, mit anderen Chemikalien auf warmem Wege mechanisch die Verunreinigungen auszuscheiden und scheint auch von der versuchten Reinigung auf elektrischem Wege wieder abgekommen zu sein. Ausser dem eigentlichen Reinigungsmittel verwendet man zur Unterstützung der Wirkung desselben noch öfters Hilfsmittel, ebenfalls Chemikalien, die sich in alkalische (meist Soda) und in saure (Schwefelsäure, selten Salz- oder Essigsäure) scheiden. Was nun die Wirkung der Reinigungsmittel anbelangt, so beruht dieselbe im allgemeinen auf dem Umstande, dass dasselbe fähig ist mit den Farbstoffen, Harzen, Schleimstoffen und den weiteren

Verunreinigungen unter den gegebenen Bedingungen unlösliche Verbindungen, welche leicht in derben Flocken ausfallen, zu bilden, wobei die den Saft trübenden Teilchen eingehüllt und mechanisch niedergedrückt werden, sodass man, wenn die Operation richtig angepasst und geleitet ist, nach dem Absitzen des Bruches die Brühen rein und klar erhält.

Bei fast allen Systemen, besonders bei den älteren, treten nicht unbedeutende Gerbstoffverluste ein, die oft ganz erhebliche Prozentsätze zeigen. Sie setzen sich zusammen einerseits aus der ganzen vorhandenen Menge des schwerlöslichen Gerbstoffes und andererseits aus den Anteilen des leichtlöslichen Gerbstoffes, welche durch das Reinigungsmittel als unlösliche Verbindung ausgefällt wurde. Erst in neuerer Zeit hat man diesem wichtigen Umstande seine volle Aufmerksamkeit gewidmet durch Aufstellung von Systemen, bei welchen die Gerbstoffverluste nahezu behoben wurden.

Die für die Reinigungs- und Klärungsprozesse verwendeten Mittel, deren Gesteuerungskosten sich aus ökonomischen Gründen nicht zu hoch stellen dürfen, müssen in Wasser löslich sein. Nur vereinzelt wurden für diese Operation unlösliche Stoffe vorgeschlagen; doch haben sich solche infolge der komplizierteren Handhabung und der mehr oder weniger zweifelhaften, ungleichförmigen Resultate nicht recht einbürgern können. Mit Bezug auf die Quantität, also die Dosierung, welche von dem jeweiligen Mittel behufs Durchführung des Prozesses verwendet werden muss, gilt, dass dieselbe eine von verschiedenen Umständen abhängige Grösse ist, deren Bestimmung mit grösster Sorgfalt und Genauigkeit vorgenommen werden muss. Im allgemeinen wird man bestrebt sein, die Quantität des Mittels so gering als möglich zu nehmen und dennoch die beste Reinigung und Klärung bei den allergeringsten Gerbstoffverlusten zu erreichen trachten.

Die Art und Weise der Durchführung der Reinigungs- und Kläroperation ist für jedes System so typisch, dass auf eine Beschreibung derselben nicht näher eingegangen werden kann, um so mehr, als dieser Vorgang in vielen Fällen das Fabrikgeheimnis bildet.

R. L.

### *Neues Verfahren zum Marmorieren des Leders.*

(Ledertechnische Rundschau No. 27, technischer Teil von „Die Lederindustrie“, Jahrgang 1909.)

Das in England patentierte neue Verfahren zum künstlichen Marmorieren des Leders ist gekennzeichnet durch die Behandlung der gegerbten Häute mit einer Lösung eines keustischen Alkalis und eines Gerbextraktes mit oder ohne Zusatz von Farbstoffen, und zwar derart, dass ebenfalls eine Marmorierung zustande kommt. Die roh gegerbten Häute werden zunächst gut angefeuchtet und dann mit einem Schwamm oder Pinsel mit der Alkalitanninlösung ungleich überstrichen. Man lässt die Lösung einige Zeit auf der Haut stehen, wäscht dann ab, reinigt und ölt. Das Leder wird nun vollends getrocknet und in üblicher Weise zugerichtet. Die Mischung lässt man am besten vor ihrer Verwendung 24–28 Stunden stehen, auf 3 Teile Gerbstoffextrakt nimmt man etwa ein Teil konz. Alkalilauge.

K. C.

Honorary Editor, Ehren-Redakteur, Rédacteur d'honneur  
Karl Schorlemmer in Worms a. Rh.

No. 379.

# Collegium.

9. X. 1909.

I. A. L. T. C. — I. V. L. I. C. — A. I. C. I. C.

**Versammlung der Deutschen Sektion des „I. V. L. I. C.“**  
*am 16. September 1909 in den Räumen der Akademie für Social- und Handelswissenschaften in Frankfurt a. M.*

Anwesend:

- a) 19 ordentliche Mitglieder: Dr. Arnoldi, Weinheim; Prof. Dr. Becker, Frankfurt am Main; Dr. Besson, Biebrich am Rhein; Dr. Eberle, Stuttgart; Dr. Fahrion, Höchst am Main; Dr. Höchtlen, Nieder-Ingelheim am Rhein; Dr. Jablonski, Berlin; F. Kohl, Fechenheim; Dr. Küchel, Butzbach; Dr. Mayer, Frankfurt am Main; Dr. Moll, Brieg; Erich Müller, Benrath am Rhein; Dr. Münzesheimer, Bonames; Prof. Dr. Paessler, Freiberg in Sachsen; Prof. Dr. Philip, Stuttgart; Dr. Schmitz, Mülheim-Ruhr; Dipl.-Ing. K. Schorlemmer, Worms am Rhein; Dr. Seidel, Hirschberg an der Saale; Dr. Wegner, Frankfurt am Main.
- b) 1 ausserordentliches Mitglied: N. L. Reinhart, Worms am Rhein.
- c) 6 Gäste: Dr. Auerbach, Berlin; Comberg, Fechenheim; Carl Flesch, Frankfurt am Main; H. Flesch, Frankfurt am Main; Meier, Frankfurt a. M.; H. R. Zeuthen, Brieg.

Der Vorsitzende Dr. Becker eröffnet gegen 3 Uhr die Sitzung, begrüsst zunächst die zahlreich erschienenen Gäste und Mitglieder und dankt der Akademie für Social- und Handelswissenschaften, in deren Gebäude die Versammlung stattfindet, für gütige Ueberlassung des Sitzungssaales, alsdann gedenkt er in einem warmen Nachrufe des vor kurzem verstorbenen Mitgliedes Dr. Maschke, dessen Andenken die Anwesenden durch Erheben von den Sitzen ehren.

Punkt 1: Die Zeuthen'sche Methode. Berichterstatter: Dr. Paessler.

Der Berichterstatter teilt zunächst mit, dass die in No. 366 des Collegium veröffentlichte Aufforderung an die Mitglieder der Deutschen Sektion, eine eingehende Prüfung des Zeuthen'schen Verfahrens vorzunehmen, leider keinen Erfolg gehabt hat und dass ihm kein einziger Bericht über die von anderer Seite bei diesem Verfahren gemachten Erfahrungen zugegangen ist. Die Versuchsanstalt hat sich mit der Prüfung dieses Verfahrens befasst und die hierbei erhaltenen Ergebnisse in der Arbeit „Prüfung des Zeuthen'schen Verfahrens“ (Collegium, No. 374, Seite 305 ff.) niedergelegt. Dr. Paessler verweist auf diesen Bericht und hebt nochmals ausdrücklich hervor, dass die Anwendung des Zeuthen'schen Verfahrens keine grundsätzliche Aenderung der offiziellen Schüttelmethode, sondern lediglich eine sehr zweckmässige Verbesserung des Auswaschens bedeute, die namentlich deswegen zu begrüßen ist,

weil sie ein wirklich quantitatives Arbeiten gestattet, was bei der offiziellen Methode nicht in dieser vollkommenen Weise möglich ist, und weil sie vor allen Dingen die Handhabung der Methode sowohl in den Laboratorien mit viel Gerbstoffanalysen als auch in solchen mit wenig derartigen Untersuchungen ganz wesentlich vereinfacht. Die jetzt bestehenden Vorschriften lassen die Anwendung des Zeuthen'schen Verfahrens nur deswegen nicht zu, weil es die Verwendung des fertig chromierten Hautpulvers voraussetzt, während die offiziellen Vorschriften das frisch chromierte Hautpulver verlangen. Die Deutsche Sektion hat auf der letzten Sitzung beschlossen, bei der internationalen Analysen-Kommission die Prüfung des Zeuthen'schen Verfahrens zu beantragen, was inzwischen auch geschehen ist. Wenn diese Prüfung bis jetzt noch nicht erfolgt ist, so lag dies vermutlich an den Sommerferien, wodurch die meisten Arbeiten eine Verzögerung erfahren. Wenn auch diese Prüfung zu einem günstigen Ergebnis führt, müsse auf der nächsten Konferenz der Antrag auf Einführung des Zeuthen'schen Verfahrens gestellt werden. Die Tatsache, dass in vereinzelten Fällen bei Anwendung des Zeuthen'schen Verfahrens etwas andere Gerbstoffgehalte als bei der offiziellen Methode gefunden werden, darf kein Grund sein, das Zeuthen'sche Verfahren mit seinen vielen Vorzügen zu verwerfen, denn man muss berücksichtigen, dass die Gerbstoffanalyse ein auf Uebereinkunft beruhendes Verfahren ist und dass man bei Abweichungen infolge verschiedener Ausführung nicht entscheiden kann, welches das richtigere Ergebnis ist. Liefert das Zeuthen'sche Verfahren die gleiche oder eine noch bessere Uebereinstimmung bei verschiedenen Analytikern, so muss man dieses Verfahren entschieden annehmen. Bei manchen Kollegen besteht eine gewisse Abneigung gegen die Verwendung des bereits chromierten Hautpulvers. Man macht Einwände gegen dieses Hautpulver, ohne diese zahlenmässig zu belegen. Der Einwand, dass das chromierte Hautpulver durch Lagern sich verändere und dann zu anderen Ergebnissen führe, ist durch die früheren und durch die im letzten Berichte der Versuchsanstalt ausgeführten Untersuchungen widerlegt. Wenn gegen dieses Hautpulver immer von neuem Einwände erhoben würden, so kann man auch verlangen, dass diese Bedenken zahlenmässig begründet würden. Geschieht dies nicht, so kommt man in dieser Angelegenheit überhaupt nicht vorwärts.

Es schliesst sich an diese Ausführungen eine längere Aussprache an, an der namentlich die Herren Dr. Becker, Dr. Philip, Dr. Moll, Schorlemmer, Müller, Zeuthen und der Berichterstatter teilnehmen. Dr. Becker führt an, dass das Verfahren entschieden sehr beachtenswert sei, dass man aber seine Prüfung noch weiter fortsetzen solle und bemüht sein müsse, Analysenergebnisse von einer möglichst grossen Anzahl von Chemikern zu bekommen, um auf diese Weise die von verschiedenen Seiten erhaltenen Ergebnisse auf ihre Uebereinstimmung prüfen zu können. Dr. Philip teilt mit, dass er sich mit dem Verfahren ebenfalls beschäftigt hat und dass er in der letzten Zeit mehrere Kastanienextrakte, die auch mit Dr. Paessler ausgetauscht worden sind, nach dem Zeuthen'schen Verfahren und nach der offiziellen Schüttelmethode mit amerikanischem, Freiburger und Wiener Hautpulver untersucht habe. Hierbei hat sich herausgestellt, dass bei dieser Art von Extrakten das Zeuthen'sche Verfahren und das Freiburger und das amerikanische Hautpulver bei der Schüttelmethode etwas höhere Nichtgerbstoffgehalte liefert als

das Wiener Hautpulver. Im Uebrigen erkennt Dr. Philip die Vorzüge, vor allen Dingen auch die gute Uebereinstimmung bei dem Zeuthen'schen Verfahren an. Der Berichterstatter nimmt Bezug auf die Philip'schen Untersuchungen und teilt mit, dass er bei denselben Extrakten zu dem Ergebnisse gekommen sei, dass mit dem amerikanischen Hautpulver etwas niedrigere Nichtgerbstoffgehalte erhalten werden wie nach dem Zeuthen'schen Verfahren und wie mit dem Freiburger und Wiener Hautpulver, so dass also in dieser Beziehung keine Uebereinstimmung vorhanden sei und diese anderen Hautpulver sich nicht gleich verhalten. Herr Schorlemmer führt an, dass man in England beim Arbeiten nach dem Kopecky'schen Verfahren unter Benutzung des stark chromierten Hautpulvers erst gute Ergebnisse erhalten habe, dass sich aber bald gezeigt habe, dass schon nach kurzer Zeit dieses Hautpulver eine Veränderung erfährt, wodurch bei seiner Verwendung die Ergebnisse stark beeinflusst werden. Dies sei wohl der Grund, warum man in manchen Kreisen dem bereits chromierten Hautpulver gegenüber sich ablehnend verhalte. Der Berichterstatter führt daraufhin aus, dass es nicht berechtigt ist, die mit dem stark chromierten Hautpulver gesammelten Erfahrungen ohne weiteres auf das schwach chromierte zu übertragen, ausserdem haben seine Untersuchungen, die in den Berichten der Analysenkommission enthalten sind, gezeigt, dass das schwach chromierte Hautpulver selbst nach mehrjähriger Lagerung keine abweichenden Zahlen liefert. Der eigentliche Grund für die Bedenken gegen das schwach chromierte Hautpulver liegt darin, dass man befürchte, die Herstellung des Hautpulvers zu monopolisieren. Dies kann man aber dadurch umgehen, dass man andere veranlasst, ein ebenfalls brauchbares schwach chromiertes Hautpulver von der Beschaffenheit des Freiburger Hautpulvers herzustellen, das sich für die Filtermethode und für das Zeuthen'sche Verfahren gut bewährt. Gelingt dies nicht, so ist eine derartige Monopolisierung im übrigen kein Nachteil, denn in ähnlichen Fällen ist man im Interesse einer grossen Gleichmässigkeit gerade bemüht, ein Reagens oder irgend ein bestimmtes Erzeugnis immer von derselben Quelle zu erhalten. Dr. Moll spricht den Wunsch aus, dass es gelingen möge, das Zeuthen'sche Verfahren allseitig anzunehmen, und dass dann hoffentlich unsere Extraktindustrie der Schüttelmethode ein grösseres Interesse entgegenbringen möchte, damit eine grössere Einheitlichkeit in die Untersuchungsmethode gebracht und nur nach einer Methode untersucht werde. Herr Müller-Benrath erklärt zunächst, dass er lediglich in seinem Namen als Mitglied spreche und dass er sich an die Schüttelmethode keineswegs stosse, sondern dieser, auch in Verbindung mit dem Zeuthen'schen Verfahren, zustimmen werde, wenn der Beweis erbracht sei, dass die Ergebnisse der verschiedenen Laboratorien besser übereinstimmen als wie es früher bei der Filtermethode der Fall war; dieser Beweis ist bei den vom Verein der Extraktfabrikanten veranlassten vergleichenden Untersuchungen bezüglich der offiziellen Schüttelmethode nicht geliefert worden. Es wird weiter angeregt, bei der noch vorzunehmenden Prüfung des Zeuthen'schen Verfahrens dieses auch auf Wiener und amerikanisches Hautpulver auszudehnen, die für diesen Zweck erst chromiert, getrocknet und wieder gemahlen werden müssen, damit sie sich ebenso wie das bereits chromierte Freiburger Hautpulver verwenden lassen. Es wird beschlossen, das Zeuthen'sche Verfahren unter Benutzung der gegebenen Anregungen von der

Analysenkommission der Deutschen Sektion eingehend weiter prüfen zu lassen und es wird der Wunsch ausgesprochen, dass sich auch andere Mitglieder der Deutschen Sektion daran beteiligen, damit die Ergebnisse in möglichst grosser Anzahl vorliegen. Die Ergebnisse sollen bis zur nächsten Frühjahrssitzung der Deutschen Sektion vorliegen, damit sie auf dieser besprochen und alsdann auf der im nächsten Jahre in Paris stattfindenden Konferenz zur Beratung gelangen können.

Dr. Münzesheimer fragt an, welche Erfahrungen man bei der Analyse von Sumachextrakten gemacht hat. Die meisten Fabrikanten und Händler dieser Extraktart leisten keine Gerbstoffgarantie und begründen dies damit, dass man sich hierbei auf die Analyse nicht verlassen könne. Von verschiedenen Seiten wird hervorgehoben, dass dieser Einwand nicht richtig sei und dass man bei sachgemässer Ausführung der Analyse von Sumachextrakten keine Schwierigkeiten habe.

Punkt 2: Interessante Vorkommnisse aus der gerberischen Praxis. Berichterstatter: Dr. Paessler.

Der Berichterstatter führt an der Hand von fehlerhaften Ledern aus der Sammlung der Versuchsanstalt einige interessante Vorkommnisse aus der gerberischen Praxis vor. Ein naturfarbiges Sämischleder zeigt schwarze Flecken, die auf eine aus dem Wasser herrührende Alge, die auf der Lederoberfläche sich entwickelt hat, zurückzuführen sind. — Das dunkle Aussehen der Kernstücke mancher Rindleder kann von einem hohen natürlichen Fettgehalt herrühren. Während die Rindsblößen gewöhnlich nur geringe Mengen Naturfett enthalten, kann der Gehalt, besonders im Kern, mitunter recht beträchtlich steigen, was alsdann zu dem dunklen Aussehen dieser Teile führt. — Der Berichterstatter bespricht unter Vorzeigung verschiedener Ledermuster die Erscheinung des Ausharzens und ihrer Ursachen, sowie die Mittel zu ihrer Verhütung und Beseitigung. — Die Verwendung des Häutesalzes, das mit Alaun denaturiert ist, zum Konservieren von Häuten und Fellen führt mitunter zu recht unangenehmen Fehlern, die sich in Gestalt von Flecken und auch in Narbenverletzungen bemerkbar machen. Der Alaun wäscht sich beim Wässern der Häute meist nicht vollständig aus, sodass dort, wo die Alaunkrystalle mit der Haut in Berührung waren, weissgare Stellen zurückbleiben, an denen sich im Aescher durch Umsetzung Tonerdehydrat bildet, durch das die Haare so fest gehalten werden, dass sie beim Haaren nicht entfernt werden und dass bei Anwendung von Gewalt der Narben verletzt wird. Aus diesem Grund soll Kochsalz, das mit Alaun denaturiert ist, möglichst nicht zum Konservieren von Häuten verwendet werden oder, wenn es geschieht, muss das Hautmaterial sehr gründlich gewässert werden, um den Alaun auszuwaschen. — Das in neuester Zeit auftretende Bestreben, dem Leder hochkonzentrierte Brühen einzuverleiben, um möglichst hohe Gewichtsergebnisse zu erzielen, führt häufig dazu, dass das Leder im Narben oder in seiner ganzen Stärke brüchig wird. Solche Leder haben, wie die vorgelegten Muster zeigen, einen hohen Gehalt an auswaschbaren Stoffen. Der Fehler der Brüchigkeit ist übrigens kein dauernder, sondern lässt sich durch gründliches Auswaschen des Leders wieder beseitigen, wobei auch schon gutes Auswaschen des Narbens genügt. — An mehreren Lederstücken zeigt der Berichterstatter die nachteilige Wirkung eines Gehaltes an freier Schwefelsäure, die infolge unsachgemässer Anwendung dieser Säure zum

Schwellen oder Bleichen ins Leder gelangt ist. — An diese Ausführungen schliesst sich noch eine Aussprache an, bei der Dr. Fahrion anregt, das von ihm empfohlene Verfahren des Aufschliessens von Leder mit alkoholischer Natrongalge besonders bei der Bestimmung des Schwefelsäure- und des Chromgehaltes von Leder zu verwenden, da hierdurch die durch den Schwefelgehalt der Blösse bedingte Fehlerquelle vermieden wird, ferner äussert er sich über die Verhältnisse von Chromoxyd und Säure in Chromledern. Dr. Philip befürchtet, dass bei Gegenwart grosser Mengen von organischen Stoffen, wie es bei diesem Verfahren der Fall sein würde, das Chromoxyd vielleicht unvollständig gefällt werden würde. Der Berichterstatter hält den Fahrion'schen Vorschlag für sehr beachtenswert, da hierdurch das Verfahren der Schwefelsäurebestimmung sehr vereinfacht wird, glaubt aber, dass bei der Untersuchung von Chromleder der Chromoxydgehalt wahrscheinlich etwas zu hoch gefunden wird, weil gewöhnlich Alkalisalze mitgerissen werden, die sich nicht vollständig wieder auswaschen lassen; er wird dieser Anregung Folge geben und das Verfahren einer Prüfung unterziehen.

Der Vorsitzende dankt dem Berichterstatter für seine Berichte und den Herren, die sich an der Aussprache beteiligt haben, und schliesst nach 5 Uhr die Sitzung.

## Zur Beurteilung des dunklen Blutalbumins für Klärung der Gerbeextrakte.<sup>1)2)</sup>

*The recognition of dark coloured blood albumen used for the decolorisation of extract. — De la qualification de l'albumine de sang non décolorée pour la clarification des extraits tannants.*

Von JAN JEDLIČKA, Mitrovica (Slavonien).

In den Gerbextraktfabriken werden grosse Mengen dunklen Blutalbumins zum Klären und Entfärben der Diffusionskäufe verbraucht und spielt dessen Einführung in diese Industrie durch Gondolo (französische Patente No. 130625 (1879) und 136046 (1880) eine grosse Rolle, die man an Wichtigkeit z. B. mit der Einführung der Saturation in der Zuckerindustrie vergleichen kann. Der Preis dieses Artikels ist infolge der Fleischverteuerung ziemlich hoch und macht einen nicht zu unterschätzenden Posten in den Gestehungskosten aus. Dabei ist die Qualität bei verschiedener Provenienz sehr ungleich und selbst aus einer und derselben Bezugsquelle kommen hier und da bedeutende Unterschiede vor.

Manche Handelsleute glauben noch heute, blosse Stickstoffbestimmung genüge zur Beurteilung der Güte der Ware, indessen kommt es für den obigen Zweck auch auf die Löslichkeit an. Als ich vor mehr als 10 Jahren in die Extraktindustrie eintrat, habe ich den Gesamtstickstoff und den Stickstoff in dem Unlöslichen bestimmt und die Differenz als wirksamen Stickstoff der Beur-

<sup>1)</sup> Nach gütigst vom Verfasser eingesandtem Sonderabdruck aus „Der Gerber“ Jahrgang 1909, No. 899 vom 15. Aug. 09.

<sup>2)</sup> Vortrag, gehalten in der Sitzung der österr.-ung. Sektion des Internat. Vereins der Lederindustrie-Chemiker (I. V. L. I. C.) in Wien am 11. Juni 1909.



teilung zu Grunde gelegt. Bald überzeugte ich mich aber, dass dadurch die Wirksamkeit des Artikels nicht genügend gewürdigt war, da auch das Unlösliche einen kleineren oder grösseren Entfärbungseffekt je nach seiner Beschaffenheit ausübt.

Ich habe mir das folgende Prüfungsverfahren ausgearbeitet, das ich seit Jahren mit gutem Erfolg benütze. Ich bin überzeugt, dass die angeführten Tatsachen (z. B. über Wasserbestimmung, Asche, Unlösliche) sicher den Herren Kollegen der Albuminbranche bekannt sind, da aber nirgends (wenigstens in den zugänglichen Zeitschriften) etwas darüber publiziert wird, so muss der neu Eintretende in der Extraktbranche immer von Neuem anfangen, dem vorzubeugen wohl angezeigt ist. Deswegen habe ich meine diezbezüglichen Erfahrungen zusammengestellt. Andererseits denke ich, kann der Albuminfachmann doch einen gewissen Nutzen daraus ziehen, wenn er weiss, von welchem Standpunkt in der Gerbextraktfabrikation die Ware beurteilt wird und woran es am meisten gelegen ist.

Ich bestimme: 1. Feuchtigkeit, 2. Asche, 3. Löslichkeit, 4. Entfärbungsvermögen, 5. Stickstoff.

1. Wasserbestimmung. Etwa 2 g feinst zerriebenes Blutalbumin werden in einem breiten Wägefläschchen (etwa 5 cm Durchmesser, damit die Schichte möglichst dünn ist) 4 Stunden bei 100° getrocknet. Da manche Sorten zu leichtem Zusammenbacken neigen, so pflege ich nach einer Stunde im Trockenschrank mit glattem Platindraht durchzumischen. Die meisten Sorten nehmen durch längeres als vierstündiges Trocknen an Gewicht zu, bis zu einer gewissen Grenze, von welcher wieder eine Abnahme stattfindet. Ich gebe einige Beispiele an:

		Muster:	I	II	III
Verlust nach 4 Stunden			12.87 o/o	10.08 o/o	9.24 o/o
"	6	"	12.33 "	9.75 "	8.43 "
"	12	"	10.82 "	8.11 "	9.27 "
"	16	"	12.18 "	10.30 "	9.46 "
"	20	"	13.09 "	10.34 "	9.49 "
"	24	"	13.11 "	10.36 "	—

Diese Gewichtszunahme wird nicht aufgehoben durch das Trocknen im Vakuumtrockenschrank (20 mm Hg-Druck). — Es gibt allerdings auch Proben, die nach 4 Stunden nicht das Maximum des Wassergehaltes zeigen, sondern erst nach 6 Stunden, aber die Differenz beträgt höchstens 0.3%.

Der Wassergehalt der zahlreichen von mir untersuchten Proben schwankte in den ziemlich weiten Grenzen von 8.7—15.2 o/o, gewöhnlich aber zwischen 9—12 o/o.

Seit vorigem Jahre bediene ich mich zur Wasserbestimmung auch des neueren, von vielen Seiten (für Cerealien, Cellulose, Fette etc.) empfohlenen Verfahrens, nämlich der Destillation mit Petroleum, wodurch das Wasser in quantitativer Weise in ein Messrohr übertrieben wird.<sup>1)</sup> Ich nehme 20—25 g Blutalbumin und 50 cm<sup>3</sup> Petroleum ohne jedwelchen Zusatz. Die Menge des Destillates beträgt 15—20 cm<sup>3</sup>. Samt der Abwägung dauert die ganze Operation nicht einmal 1/2 Stunde.

<sup>1)</sup> Vide auch meine Notiz in Collegium 1909, No. 357.

Ich fand z. B.:

Gewichtsmethode	Destillationsmethode
9.1 0/0	9.3 0/0, 9.6 0/0
11.0 „	11.3 „
10.1 „	10.6 „
8.5 „	8.2 „
8.9 „	8.8 „

2. Asche. Auch zur Aschebestimmung zerreibe ich das Muster, denn die ganzen Albuminblättchen springen beim Zusammenziehen durch die Wärme leicht aus der Schale. Da die Asche mehr als die Hälfte ihres Gewichtes aus Alkalichloriden besteht, so ist die grösste Vorsicht zu empfehlen, besonders möglichst niedrige Temperatur. Trotzdem geht die Veraschung ziemlich gut vor sich, so dass ich nur in den seltensten Fällen eine Auslaugung mit Wasser vornehmen musste, um selbe zu Ende zu führen. Was die Menge der Asche anbetrifft, so habe ich zwei Gruppen von Blutalbumin beobachtet: die eine mit etwa 3 0/0 (2.5—3.5 0/0), die andere mit etwa 6 0/0 (5.5—6.5 0/0) Asche. Es dürfte dies möglicherweise mit der Fabrikationsart des Albumins zusammenhängen. Nur in einem einzigen Falle war die Menge der Asche 4.5 0/0.

3. Löslichkeit. Der Gehalt an Unlöslichem schwankt je nach der Art des Trocknens des Albumins in sehr weiten Grenzen und vermindert sehr den Wert der Ware. Das Unlösliche kommt in dreierlei Form vor, als ganz feiner Schlamm, als Flocken und in grossen Stücken, die das Aussehen der ursprünglichen Blätter behalten haben, nur dass selbe heller gefärbt sind. Es kommen gewöhnlich wenigstens 2 Formen zusammen vor.

Zur Bestimmung des Unlöslichen wäge ich 5 g des Blutalbumins, so wie es ist, ab und löse es durch Zerreiben mit einem Glasstab in einer Schale auf. Die Flüssigkeit wird dekantiert und der Rückstand wiederholt mit kaltem Wasser behandelt, bis eine Probe keinen Niederschlag mit Tanninlösung gibt. Der Satz in den Dekantirgläsern wird vereinigt und ebenfalls gut ausgewaschen.<sup>1)</sup> Die Gesamtmenge der Waschflüssigkeit beträgt nie über 500 cm<sup>3</sup> und bei einiger Übung kann man das Auswaschen in einem Tage fertig bringen. Das ausgewaschene Unlösliche wird auf ein bei 100° getrocknetes und gewogenes Papierfilter gebracht und bei 100° getrocknet. (Auf dem Filter kann man absolut nicht auswaschen, denn die Poren werden durch die Albuminlösung sehr bald verstopft). Um die Oxydation des Unlöslichen während des Trocknens zu vermeiden, kann man das Verfahren von Stanek mit Erfolg anwenden. Derselbe verwendet z. B. zum Trocknen des Zuckerrübenbreies Aether, in welchen selber auf einem Tamburin (mit Seidengaze überzogen) eingetaucht wird. Die oberen wässerigen Schichten sinken dann nach unten, wo sie durch festes Aeznatron, das sich in einem zweiten Gefäss befindet, entwässert werden. Ich lege das Filter in einen Trichter mit abgesprungenem Fuss, so dass die Trockenflüssigkeit leichten Zugang hat und decke mit einem Uhrglas zu. Ueber die Nacht trocknet das Wasser auf 90—95 0/0 aus und kann dann ohne Gefahr der Oxydation bei 100° zum konstanten Gewicht nachgetrocknet werden. Dabei behält das Trockene seine schöne lichte Farbe. Man kann statt Aether auch Aceton anwenden. Je nach der Menge und Form des Unlöslichen beträgt der

<sup>1)</sup> Zu berücksichtigen ist, dass sich in einer stark konzentrierten Albuminlösung das feine Unlösliche gelöst erhält und erst durch genügendes Verdünnen abgeschieden wird.

Unterschied zwischen beiden Trocknen-Verfahren bis 10% des Unlöslichen. Die Menge des Unlöslichen bewegte sich zwischen 5.4—24.7% (auf wasserfreies Blutalbumin bezogen). Auch bei einem und demselben Lieferanten weist das Unlösliche grosse Sprünge auf: eine der besten Marken z. B. 6.8—13.2%, gewöhnlich aber 8—9%.

Nicht zu unterschätzen ist die Schnelligkeit, mit welcher sich Blutalbumin in kaltem Wasser auflöst, denn es steht in den Extraktfabriken nur eine beschränkte Zeit zur Disposition. Einen Vorrat an gelöstem Albumin kann man nicht halten, da selbes besonders bei der im Sommer hier herrschenden Temperatur von 30—35° schon in wenigen Stunden zu faulen beginnt und das ganze Lokal verpestet. Wir haben zwei mit Rührwerk versehene Reservoirs, wo das Blutalbumin (1 Teil auf 100 Wasser) in 4 Stunden aufgelöst sein muss. Für die grossen, manchmal über 1 mm dicken Blättchen, welche zeitweise vorkommen, genügt diese Zeit meistens nicht und werden selbe dann mit dem gelösten Anteil zur Entfärbung verwendet, wodurch allerdings der Effekt geringer ausfällt. An ein Filtrieren etc. ist nicht zu denken. Ein ganz feinpulveriges Albumin hat wieder die unangenehme Eigenschaft, dass es sich zusammenballt und grosse Knollen, die erst recht schwer lösbar sind, bildet. Ich lasse 100 kg Blutalbumin mit einem Sieb von 5 mm Maschenweite absieben und wäge die Menge des Rückstandes ab. Dann wird eine Portion in dem erwähnten Bottich aufgelöst und nach 4 Stunden das Rührwerk abgestellt und untersucht, wie viel ungelöster Rückstand noch vorhanden ist.

4. Entfärbungsvermögen des Unlöslichen. Um das Verhalten des Blutalbumins zu erproben, löse ich 5 g Blutalbumin in 500 cm<sup>3</sup> Wasser, davon werden 150 cm<sup>3</sup> = 1.5 g langsam zugesetzt zu 1 Liter ungereinigten Eichenholzdiffusionsaftes bei 48° C. Es wird auf 70° aufgewärmt und rasch auf 30° abgekühlt. Dabei sieht man, ob sich die oberhalb des Satzes abgesetzte Flüssigkeit vollkommen klärt oder trüb bleibt, weiters die Geschwindigkeit des Absatzens, sowie die Höhe der Schlammschichte, alles für die Fabrikation wichtige Faktoren.

Um die Entfärbungskraft des Unlöslichen zu bestimmen, bereitet man sich a) eine Lösung von 5 g Blutalbumin in 500 Wasser (das Unlösliche wird entfernt); b) 2—3 g vollkommen ausgewaschenes Unlösliches (durch Auswaschen einer durch vorherige Analyse ermittelten Menge desselben Musters).

1 Liter des Saftes wird in der oben angegebenen Weise entfärbt mit auf ein bestimmtes Volumen gebrachttem Unlöslichen. Daneben werden 2 Proben des Saftes mit der Lösung a) entfärbt, z. B. mit 50 und 100 cm<sup>3</sup> auf 1 L., es wird nun soviel Wasser zugegeben, dass das Volumen in allen Fällen gleich ist (das spezifische Gewicht des Unlöslichen aus dem Blutalbumin beträgt abgerundet 1.3<sup>1)</sup>). Dann werden alle Proben filtriert (die ersten 250 cm<sup>3</sup> des Filtrates muss man unbedingt entfernen) und mittelst eines Colorimeters, am besten des Lovibond'schen nach eventueller Verdünnung der Grad des Entfärbens beobachtet. Stimmt der Ton des durch Unlösliches entfärbten Saftes mit keinem der beiden anderen, so werden noch ein oder zwei Entfärbungen ausgeführt, die bei einiger Uebung sicher zum Ziele führen. Diese ganze Operation ist in Wirklichkeit viel einfacher als es scheint und ist binnen kurzer Zeit ausführbar, die einzige langwierige Prozedur ist das Auswaschen des Unlöslichen.

<sup>1)</sup> Bestimmt mittelst Pyknometer in Benzol.

(Schluss folgt.)

No. 380.

# Collegium.

16. X. 1909.

## Leder für Luftfahrzeuge.

*Leather for Aeroplanes and Airships. — Cuir pour l'aérotique.*

Von FERDINAND KOHL, Frankfurt a. M.-Mainkur.

Bei der Redaktion eingelaufen am 7. X. 1909.

Die verschiedensten, besonders in letzter Zeit folgenschwerer gewordenen Unfälle von Luftfahrzeugen berechtigen uns zu der Frage, ob das zur Zeit verwandte Hüllen- etc. Material nicht durch besseres, geeigneteres ersetzt werden kann. Sie lässt sich natürlich nicht ohne weiteres beantworten, weil die dazu notwendigen Erfahrungen mangeln. Ausser Seide wird gewöhnlich verschiedenartig gummierter Baumwollstoff verwandt und ist es verwunderlich, dass man nicht auch Leder ernstlich mit in Betracht zieht.

Es dürfte aber sicherlich lohnend sein, dies gewaltige Gebiet der Zukunft für die Lederindustrie zu erschliessen, ehe die Industrie der Luftfahrzeuge gross wird, da die Ansprüche selbstverständlich auch wachsen werden und man sie am besten Hand in Hand erkennen und befriedigen lernt. Leder ist doch ein Material, das sich heute jedem Zweck anpassen lässt und dementsprechend hergestellt werden kann. In erster Linie kämen natürlich, der nutzbaren Fläche halber, Rindleder in Betracht; sie ergäben, entsprechend dünn gespalten und chromgar gegerbt, vermöge ihrer ausserordentlich hohen Reissfestigkeit und ihres geringen spezifischen Gewichtes ein vorzüglich geeignetes Material, das ungleich zäher und widerstandsfähiger als Seide und Baumwollstoff ist und Regen und Sonnenschein bedeutend besser widersteht. Bekanntlich werden die gebräuchlichen Baumwoll-Hüllen sehr leicht vom Regen durchtränkt und erheblich schwerer, ein Umstand der bei entsprechend präpariertem Chromleder wegfällt. Aus Gründen der Dauerhaftigkeit, und Betriebssicherheit wäre Chromleder unzweifelhaft prädestiniert, bei Lenkballons als Schutzhülle, bei Flugmaschinen als Flügelfläche zu dienen; es wäre aber natürlich auch zu erstreben, das Leder ohne wesentliche Gewichtsveränderung derart zu präparieren, dass es absolut gasdicht wird und eine Schutzhülle entbehrlich macht. Wenn nicht schon geschehen, so dürfte dieses Ziel zu erreichen sein, sobald die Aufgabe einigermaßen weitblickend aufgegriffen wird; dabei darf aber nicht ausser Acht gelassen werden, dass die Gummi- bzw. Textil- Industrie keine Mittel und Wege scheuen wird, den neuen Konkurrenten im Keime zu erdrücken. Die Lederindustrie hat aber ein Interesse daran, dass sie an einer neu aufblühenden Industrie, der ihre Erzeugnisse im wesentlichen entsprechen, tätigen Anteil findet, sei es allein oder in Verbindung mit den bisher gebrauchten Stoffen. Sache der technischen Chemie ist es nun, Wege zu finden, die für die Industrie gangbar sind; wirtschaftliche Gründe dürfen sie nicht abhalten, diese Frage energisch aufzugreifen, kann

es doch früher oder später zwingende Notwendigkeit werden, dass nach neuen Absatzgebieten Umschau gehalten wird. Sie kann sich ein bleibendes Verdienst erwerben, wenn ihre Vorschläge die ganze Gerberwelt um einen sichtbaren guten Ruck vorwärtsbringen.

## Zur Beurteilung des dunklen Blutalbumins für Klärung der Gerbeextrakte.

*The recognition of dark coloured blood albumen used for the decolorisation of extract. — De la qualification de l'albumine de sang non décolorée pour la clarification des extraits tannants.*

Von JAN JEDLIČKA, Mitrovica (Slavonien).

(Schluss.)

Je nach seiner Beschaffenheit ist der Entfärbungsgrad des Unlöslichen ein sehr verschiedener. Der feine staubige Schlamm entfärbt beinahe genau so gut wie das lösliche Albumin, das Flockige besitzt ein geringeres und die grossen Stücke vom Aussehen des Fleisches fast gar kein Entfärbungsvermögen.

Beispiel: Blutalbumin mit 8.5% Wasser und 6.8% Unlöslichen — somit 85.7% des Löslichen

a) 5 g = 4.285 g des Löslichen — auf 500 cm<sup>3</sup> (Unlösliches entfernt),

b) 29.4 g Albumins (enthaltend 2.0 g Unlösliches),

wurden ausgewaschen und das Unlösliche auf 100 cm<sup>3</sup> mit Wasser gebracht. Nachgespült wurde mit 11.5 cm<sup>3</sup> Wasser (da das Volum von 2 g Unlös. 1.5 cm<sup>3</sup> ausmacht, beträgt das Verdünnungswasser gerade 100 cm<sup>3</sup>). Damit wurde 1 L. Saft behandelt. Die Gegenprobe mit löslichem Albumin ergab einen Verbrauch von 125 cm<sup>3</sup> = 1.0712 g. Also 2 g des Unlöslichen riefen denselben Effekt hervor wie 1.0712 g des Löslichen somit 6.8% Unlöslichen wie 3.6% des Löslichen. Das Lösliche wäre daher um 3.6% zu vergrössern oder anders ausgedrückt 54% des Unlöslichen entfärben.

An dieses Verfahren kann man natürlich keine übermässige Forderungen hinsichtlich der Genauigkeit stellen, aber es erlaubt doch den Entfärbungseffekt des Unlöslichen bis auf 10—5% dessen Menge abzuschätzen, was bei einem mittleren Gehalt von 10% an Unlöslichem 1—0.5% bedeutet, also technisch befriedigend genannt werden kann.

Manche Firmen rühmen bei den Offerten, dass ihre Ware ein besseres Produkt ist, da nur eine Marke, nämlich nur schwarzes Albumin erzeugt wird, wogegen die anderen zuerst helles Blutalbumin (als Ersatz des Eieralbumins) herstellen und dann erst das schwarze als secunda Ware. Es ist allerdings schwer, sich echte beglaubigte Muster zu beschaffen. Ich verglich ein Muster von einer Firma, die selbst angibt nur eine Sorte zu produzieren, mit einem von einem anderen Haus, von dem ich weiss, dass es auch helles Blutalbumin fabriziert, konnte aber in dem Klärungs- und Entfärbungsvermögen keinen wesentlichen Unterschied konstatieren. — Man könnte sich über diese Frage (ob Prima oder Secunda Sorte) Licht verschaffen durch quantitative Analyse der Asche, da die Serumflüssigkeit, die auf helles Blutalbumin verarbeitet wird, sehr viel Natriumverbindungen enthält und arm an K<sub>2</sub>O und

besonders  $P_2O_5$  und  $Fe_2O_3$  ist, welch' letztere vorzugsweise in den Blutkörperchen vorkommen, und mit ihnen in das schwarze Blutalbumin gelangen.

5. Zur Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl verwende ich 1g Blutalbumin unzerkleinert. Bei Benützung des Quecksilbers als Sauerstoffüberträger ist (gegen andere Behauptungen) die Zersetzung in 2 Stunden vollendet. Dafür erfordert eine längere Zeit und eine grössere Menge von Schwefelsäure das Zersetzen des Unlöslichen infolge Gegenwart einer grösseren Menge von Cellulose. (Ich schneide nämlich das von der Bestimmung des Unlöslichen gebliebene Filter mit Niederschlag in kleine Schnitzel und begiesse diese mit Schwefelsäure.) Jedoch auch in diesem Falle genügte eine 4stündige Erhitzung vollkommen, um ein fast farbloses Reaktionsprodukt zu erhalten. Die Grenzzahlen des Gesamtstickstoffes waren (auf wasserfreies Produkt bezogen) 14.3—15.8%. Stickstoffgehalt des Unlöslichen ist im grossen Ganzen gleich demjenigen des ursprünglichen Blutalbumins, es handelt sich also wahrscheinlich nur um bei dem Trocknen koaguliertes Albumin.

Um die verschiedenen Analysen vergleichen zu können, berechne ich aus jeder die Perzente des nützlichen Albumins: d. h. 100 — Wasser — Asche — Unlösliches + das entfärbende Unlösliche. (In dieser Formel ist die Asche des Unlöslichen zweimal gerechnet, nämlich sub Asche und sub Unlösliches. Am richtigsten wäre die Asche des Unlöslichen separat zu bestimmen und von der Gesamtasche abziehen; ich habe mich aber überzeugt, dass die Mengen der beiden Arten Asche ziemlich übereinstimmen; es entsteht also kein grosser Fehler, wenn gleiche Perzente für die Asche des Unlöslichen supponiert und von demselben in Abzug gebracht werden). Die endgiltige Formel ist dann: 100 — Wasser — Asche — (unwirksames Unlösliches — dessen Asche).

Bei der Kontrolle der wiederholt gelieferten Ware von renommierten Häusern genügt es vollkommen, den Wassergehalt, das Unlösliche und dessen Entfärbungsvermögen zu bestimmen. Als sehr liberale Limite für die Qualität des Blutalbumins möchte ich einen maximalen Gehalt von 10% Wasser und 10% des Unlöslichen gelten lassen.

Ich führe schliesslich einige typische Analysen des dunklen Blutalbumins an.

	Provenienz	Wasser	Asche	Unlösliches	Gesamt-Stickstoff	Entfärbungsvermögen des Unlöslichen	Nützliches Albumin
		%	%	%	%	%	%
I.	Oesterr.-Ung.	9.8	2.7	7.9	13.8	42	83.0
II.	„	8.7	3.2	6.1	14.1	51	85.2
III.	Ungarn	11.8	5.4	14.3	12.7	28	73.1
IV.	Oesterreich	12.6	3.5	5.6	14.0	63	81.9
V.	Deutschland	13.2	6.1	21.4	12.5	22	65.0

Extracts from      Auszüge aus anderen      Extraits  
other Journals:      Zeitschriften:      d'autres journaux:

*Fehlerquellen in der Gerberei. Narbenbruch des Leders.*

B. Kohnstein. (Der Gerber No. 840, XXXV. Jahrg., Wien, 1. Septbr. 1909.)

Eine der schlimmsten Qualitätsverminderungen des Leders bildet der Narbenbruch, das ist das Vermögen beim Biegen, Umkaanten, oder beim Zuge, Spannen, das Fasergewebe der Haarseite zum Zerreißen, zum Platzen zu zwingen. Das Leder neigt hauptsächlich zum Springen, zum Narbenbruche in der Gegend, wo der Schwanzwirbel ansetzt, im Kerne, besonders im Schilde, weniger in den lockeren Teilen der Bauchgegend, in den Weichen und Halspartien. Auch das Alter, ja das Geschlecht der Spezies, von welcher die Haut stammt, spielt eine grosse Rolle, ob diese Fehler mehr oder weniger leicht auftauchen. Endlich kann auch der Fehler des Narbenbruches schon von Natur aus einer Haut anhaften, wenn solche mit krankhaften Geschwüren und Rissen behaftet ist, wodurch das Narbenfasergewebe überhaupt schon zerstört oder verhornt erscheint und zur elastischen Umbildung eines Ledergewebes überhaupt keine Aussicht mehr hat. Es sind dies vernarbte Stacheldraht- und Baumrisse, Hochgeschwulste, verwachsene Engerlingbisse und sonstige Wunden. Die natürlichen Umstände, die zum Narbenbruche beitragen oder diesen Fehler erhöhen helfen, werden aber weit übertroffen von Krankheitserscheinungen im Gerbeprozess selbst, durch Fehlerquellen, die der praktische Gerber oft übersieht oder durch Mangel an Einsicht nicht zum Einhalt zu bringen versteht.

Wann tritt Narbenbruch des Leders ein? Je loser das Unterlagsgewebe, je elastischer die Fasern desselben, desto widerstandsfähiger ist die Narbe gegen Bruch. Natürlich muss auch die Narbe selbst gesund und von einer gewissen Elastizität sein. Die Elastizität der Faser leidet durch Einlagerung von Gerbstoff oder anderen Körpern, Füllstoffen, festen Beschwerungsstoffen, wie Schwerspat, Mehl, Leim, oder durch schädliche, zerstörende Einwirkung von Chemikalien, wie von Säuren, besonders mineralischen Säuren und gewissen Salzen. Anders ist es, wenn Seifen oder Fette die Leder erfüllen, Körper, die vermöge ihres Aggregatzustandes beim Biegen weichen, an und für sich zur Zähigkeit und Festigkeit der Faser beitragen und somit ein Reißen oder Springen der Narbe mildern oder verhindern. Je loser ein Leder, desto geringer ist die Gefahr des Brechens seiner Narbe. Also ein stark geäschertes Leder hat weniger Neigung zum Narbenbruch als ein kurz geäschertes, sehr dichtes Leder; sind doch durch längere Einwirkung schwacher alkalischer Lösungen, in diesem Falle der Kalkmilch, die Eiweiskörper gelöst und das hohle, lose schwammige Fasergewebe bricht nicht, nach des Verfassers gemachten Voraussetzungen und praktischen Erfahrungen.

Anders ist es, wenn Säuren zur Coagulierung des Eiweisses, zur homogenen, glasigen Massierung des Faserbündelgewebes beitragen. Eine durch mineralische Säure mürbe, zerstörte Narbe, auf solchem dichten, sehr kurzen, leicht zerbrechlichen Fasergewebe gebettet, verträgt weder Biegung noch Zug. Der praktische Gerber ist daher bestrebt, vom Gebrauch mineralischer Säuren Abstand zu nehmen, ja er wäscht mit grosser Sorgfalt etwa im Leder noch vorhandene Gährungssäuren aus, weil auch solche nicht nur zum Fettausschlage,

sondern auch zum Narbenbruche bedingend erscheinen. Der amerikanische Gerber, der zur Schwellung des Sohlleders (acid sole leather) Schwefelsäure verwendet, wäscht nach erfolgter Schwellung die Säure wieder aus, um erst dann die gehobene Haut in Gerbstofflösungen einzuhängen. Die in der Haut sitzende Schwefelsäure lässt trotz der Schwellung den Gerbstoff nicht so gut eindringen, als wenn man die Säure vorher entfernt. Andererseits ist aber ein gelockertes, stark gehobenes Fasergewebe, aber frei von Säure, nicht nur aufnahmefähiger, sondern auch widerstandsfähiger gegen Narbenbruch.

Noch ein anderer Fall der Auflockerung des Ledergewebes ist anzuführen, wobei durch Entfernung eines anderen Füllstoffes das Fasergewebe gedehnt und elastisch erhalten bleibt und ihm so die Neigung zum Narbenbruche benommen wird.

Wir nehmen ein ungefettetes lohbares Blankleder, wie es etwa aus dem heissen Raume zum Einbrennen mit Unschlitt und Paraffin oder Stearin vorbereitet ist und prüfen dasselbe gegen Narbenbruch. Die durch die Hitze zusammengeschrumpften Fasergewebe werden die Neigung zum Narbenbruch zeigen, besonders in erhöhtem Masse dann, wenn zur Gerbung Extrakte verwendet wurden. Das Leder wird nun eingebrannt, im Wasser geweicht, gestossen, geschwärzt, geölt und die anderen Appreturarbeiten sorgfältig durchgeführt.

Durch die Fettimprägnierung werden die Faserbündel gedehnt, das Leder voll und gehoben. Die farbigen Blankleder werden nur wenig oder gar keine Neigung zum Brechen zeigen, weil sie, trotzdem sie stark mit Füllstoffen überladen sind, jedoch mit verschiebbaren, die Elastizität fördernden, in diesem Falle mit Fettstoffen als Bindestoffen auftreten. Würde nun das Blankleder durch Entnahme des Fettstoffes in den lohbaren Zustand zurückgeführt, dann bliebe das Blankleder weich und würde trotz hoher Hitzegrade keine Neigung zum Narbenbruche zeigen, weil das Fasergewebe gedehnt bleibt. Man überzeugt sich leicht von der Richtigkeit dieser Voraussetzung, wenn man einige Stückchen gefettetes Blankleder mit Benzin vom Fett wieder befreit. Prüft man das entfettete Blankleder auf Geschmeidigkeit gegen Narbenbruch, so wird man finden, dass trotz hoher Hitzegrade, unter welchen die Fettextraktion vor sich ging, ein tadelloses, nicht brüchiges Leder sich ergibt. Von dieser Erfahrung machen die Chromlacklederherzeuger Gebrauch. Das Chromleder würde ohne Fett und Seife sehr platt und hart sein und der Lack auf solchem dichten Unterlagsgewebe gebettet, würde, wie eine Narbe leicht brechen. Deshalb wird das gefettete Chromleder mit Benzin vom Fette befreit und dann lackiert. Die Gefässbündel bleiben gehoben, das Leder kann unter Erhaltung seiner Geschmeidigkeit höhere Hitzegrade ertragen. Lack- und Narbenbruch sind auf diese Weise gemindert. R. L.

### **Die Herstellung von chrombarem Lackleder oder fettem Glanzleder.**

(Shoe and Leather Reporter, deutsch durch: Ledertechnische Rundschau No. 30, techn. Teil von „Die Lederindustrie“, Jahrgang 1909.)

Die in Wasser etwas geweichten Häute werden gestreckt (am besten auf der Maschine) und zur Vervollständigung des Weichens und Wässerns in



frisches Wasser gebracht. Aus diesem heraus werden sie in eine Kette zusammengebunden und der Aescherung mit Kalk und Schwefelnatrium übergeben. Um die Häute in 4—5 Tagen zur Enthaarung bringen zu können, soll der Kalk ziemlich stark mit Schwefelnatrium zugebessert sein. Hierauf werden die Blößen in warmem Wasser gewaschen, dann gebeizt und vor dem Pickeln nochmals gründlich in Wasser ausgespült. In diesem Zustand nimmt man das Aussuchen der Häute für Lackleder vor, da vorhandene Fehler jetzt am deutlichsten sichtbar sind. Am besten eignen sich für diese Ledersorten kleine, kräftige, gut gestellte Häute, die einen zarten und festen Narben haben. Nach dem Reinmachen werden die Blößen gepickelt und hierauf auf der Spaltmaschine gespalten. Man nimmt entweder den bekannten Säurepickel oder einen Pickel bestehend aus 4 Pfund schwefelsaurer Tonerde und 10 Pfund Kochsalz für 100 Pfund Blösse. Man lässt die Häute eine Stunde darin laufen, schlägt sie dann zum Abtropfen auf einen Bock und nimmt am andern Tage das Spalten vor. Hierauf werden die Narbenstücke gefalzt bzw. egalisiert und dann nach irgend einem Chromgerbverfahren im Walkfass gegerbt. Zur Herstellung genannter Chromledersorte kommen die Häute nach der Gerbung nochmals in eine Chromlösung von 5 Gallonen künstlicher Chrombrühe in 100 Gallonen Wasser pro 50 mittlere Häute. Man lässt sie 5 Tage in der Brühe liegen und schlägt sie während der Zeit jeden Tag einmal auf. Nach der angegebenen Zeit werden die Leder herausgenommen, 24 Stunden ablaufen gelassen, gefärbt und mit dem Fatliquor versehen. Man erzielt auf diese Weise ein weiches und geschmeidiges Fertigprodukt, das nur sehr wenig Fett bedarf, sodass auch das Entfetten und Lackieren, bew. Glänzen weniger Schwierigkeiten bereitet. Will man die Leder nicht in die Chromlösung zurückbringen, so muss dafür gesorgt werden, dass die Gerbung schon das erstemal eine satte und vollkommene wird. Es muss dann auch ein stärkerer Fatliquor angewendet und das Leder vor dem Trocknen auf dem Narben leicht abgeölt werden. Man erhält auch so ein weiches, geschmeidiges Leder, das sich gut zum Lackieren eignet. Dasselbe gibt aber weniger Mass. Das Färben und Schwärzen geschieht in derselben Weise, wie bei mattem oder geglänztem Chromleder. Zu den Hauptbedingungen bei diesem Leder gehört ein tiefes, sattes Schwarz. Der Fatliquor wird aus Degras und Seife in der Weise hergestellt, dass man in 50 Gallonen heissem Wasser 50 Pfund Seife auflöst und für je 100 Pfund Leder 2½ Quart Degras zusetzt. Die Leder werden auf der Maschine ausgesetzt, wenn nicht nachgegerbt, auf der Narbenseite abgeölt und in gut erwärmtem Raume bis zu 100 Grad Fahrenheit zum Trocknen aufgehängt. Gute Resultate erzielt man auch bei Anwendung eines Fatliquors, hergestellt durch inniges Vermischen von 12 Gallonen Moellon-Degras mit 36 Gallonen Wasser. 3—5 Pfund werden auf 100 Pfund Leder gerechnet. Nach dem Trocknen wird das Leder angefeuchtet, gestreckt und auf Rahmen aufgespannt.

Zur Entfernung des überschüssigen Fettes wird das Leder in Naphta eingeweicht und dann mittels eines Schlickers ausgepresst. Nachdem es noch behufs Verdunstung des letzten Restes von Naphta eine Zeitlang an der Luft aufgehängt war, kann es, wie anderes lackiert werden. Kalbfelle werden in derselben Weise wie Rindhäute behandelt.

K. C.

### **Falten im Chromleder.**

(Ledertechn. Rundschau No. 26, techn. Teil von „Die Lederindustrie“, Jahrg. 1909.)

Die Ursache liegt darin, dass sich in den verschiedenen Stadien der Gerbung leicht Brüche bilden und dass diese dann bei der Zurichtung, wenn nicht rechtzeitig gegen dieselben eingeschritten wird, nur schwer wieder herauszubringen sind. Ist das Leder gar einmal trocken, so erweist sich alle Mühe zur Beseitigung des Uebelstandes wenn nicht besondere Mittel angewendet werden, meist umsonst. Genannter Fehler wird hauptsächlich dadurch vermieden, dass man erstens die in der Gerbung befindlichen Leder nie länger unregelmässig auf Haufen liegen lässt, sondern sie in den Zwischenzeiten immer flach ausbreitet bezw. eben auf einen Bock aufschlägt, zweitens auch beim Trocknen der Ware dieselbe nicht zu lange herumzieht und auf möglichst flaches und sorgfältiges Aufhängen achtet. Die richtigen Momente zur Beseitigung kleiner Falten, Drücke usw. liegen in den Zwischenstadien der Gerbung und Zurichtung, wo das Leder noch feucht, weich und bildsam ist.

Besonders nachgiebig ist das Leder, wenn es etwas abgelüftet ist, resp. wenn es sich in dem Zustande befindet, den man in der Gerbereipraxis mit „welk“ bezeichnet. Das Ueberwachen des richtigen Trockenstadiums und das doppelte Aufhängen und Abnehmen der Leder verursacht viel Arbeit, das Verfahren des Nachstossens in abgelüftetem Zustand dürfte deshalb nur dann zu empfehlen sein, wenn die Leder stark mit Falten behaftet sind. Das beste Mittel zur Verbesserung des Fehlers im Anfang der Zurichtung besteht im Aufspannen der Leder nach dem Strecken. Ein weiteres Mittel zum Herausbringen der Falten bei der Zurichtung besteht im Bügeln der Falte. Der Wärmegrad muss etwas niedriger sein als für Wäsche. Es gehört dazu eine weiche, mehrfache Flanellunterlage, die eventuell noch mit kräftigem, glattem Papier überspannt werden kann. Nach dem Bügeln wird die Glanzappretur gegeben und das Glanzstossen vorgenommen. Auch hier kann man schliesslich noch auf die Beseitigung kleiner Unebenheiten hinarbeiten, indem man das erste Stossen unter starkem Druck vornimmt und die Leder dann nochmals leicht streckt.

K. C.

### **Chromgares Geschirrleder.**

(Ledertechnische Rundschau No. 28, technischer Teil von „Die Lederindustrie“, Jahrgang 1909.)

Der Fabrikation chromgaren Geschirrleders stellten sich anfangs zahlreiche Schwierigkeiten entgegen in Bezug auf Zurichtung, da Geschirrleder ein gefälliges, vor allem glattes Aeussere haben soll. Die Zurichtungsarbeiten können nur in feuchtem Zustande ausgeführt werden, es gelingt dabei auch die Narbenseite glatt zu stossen, zu schwärzen und weiter zuzurichten, während des Trockenprozesses dagegen zieht sich die Narbe leicht wieder zusammen, wird runzlig und auch wiederholtes Stossen auf der Glanzstossmaschine kann die erforderliche Güte nicht wieder hervorbringen. Man hilft sich nun dadurch, dass man das Leder zum Trocknen anstatt lose aufzuhängen, in Rahmen einspannt und es während der Zurichtung allmählich auf einen so geringen Feuchtigkeitsgrad bringt, dass beim eigentlichen Trocknen dann wesentliche Veränderungen nicht mehr zu befürchten sind. — Chromgares Leder verträgt ferner, wenn es sauber aussehen soll, wenig Fett. Wird es zu stark geschmiert,

so dringt das Fett leicht durch, und das Leder hält keinen Glanz auf der Narbenseite. Man führt deshalb allen den Chromledern, welche auf Glanz zugerichtet werden sollen und farbig oder schwarz in den Handel kommen, deshalb das Fett meist nicht direkt als solches zu, sondern behandelt sie mit einer sogenannten Fettbrühe, einer Emulsion von Fett und Wasser mit Zusatz eines Alkalis, indem man Häute und Brühe solange zusammen in einem geschlossenen Gefäss bewegt, bis das Fett von der Blösse aufgenommen worden ist. Da der Fettgehalt von wesentlichem Einfluss auf das Gewicht des fertigen Fabrikats ist, so muss das chromgare Leder nach Flächengehalt verkauft werden, wodurch auch jeder auf künstliche Gewichtserhöhung hinauslaufende Betrug ausgeschlossen ist.

Ein ordnungsgemäss gegerbtes und richtig zugerichtetes chromgares Geschirrlleder zeichnet sich gegenüber einem nach altem Verfahren gegerbten Geschirrlleder vor allem durch seine bedeutende Zug- und Zerreiissfestigkeit aus. — Ein weiterer Vorzug des chromgegerbten Geschirrlleders ist sein niedriges spezifisches Gewicht.

Infolge seiner grossen Zähigkeit und Kautschukartigen Beschaffenheit ist es gegenüber äusseren Einwirkungen, besonders gegenüber Reibung, widerstandsfähiger als lohgegerbtes. Auch der Einwirkung von Säuren, Ammoniak ist es besser gewachsen als lohgegerbtes Leder. Chromgares Geschirrlleder hat auch den Vorzug, dass es wohl Wasser durchlässt, aber seine Fasern nicht anschwellen und infolgedessen nicht so grosse Wasserquantitäten im Innern zurückhalten, sodass die Gewichtszunahme eine wesentlich geringere ist als bei lohgareren Geschirren. Chromgares Leder besitzt bei gleicher Haltbarkeit eine geringere Dicke, sodass das daraus hergestellte Geschirr leichter und gefälliger ist. K. C.

### ***Nachgerben von vegetabilisch gegerbtem Leder mit Chrom.***

(Hide and Leather; deutsch durch: Ledertechnische Rundschau No. 31, techn. Teil von „Die Lederindustrie“, Jahrgang 1909.)

Die Leder werden in warmes Wasser eingeweicht und dann im Walkfuss gewalkt bis sie vollkommen aufgeweicht sind. Hierauf werden sie in Hälften geteilt, das überschüssige Wasser aus denselben ausgepresst, auf die erforderliche Stärke oder das erforderliche Gewicht gespalten und die Enden sorgfältig ausgefaltet, damit das Leder überall ein gleichmässiges Aussehen erhält. Die nächste Operation besteht darin, die vegetabilische Gerbung, sowie alles Fett aus den Häuten zu entfernen. Man wäscht sie hierzu im Walkfuss in einer warmen Lösung von Borax aus. Hierauf wird eine Einbad-Chrombrühe in das Fass eingelassen und mit dem Walken fortgefahren bis die Chromflüssigkeit das ganze Leder durchdrungen hat. Nach 24 stündiger Ruhe wird das Auswaschen vorgenommen.

Das nun folgende Färben geschieht in gewohnter Weise, indem man das Leder zuerst in einer Blauholzlösung walkt und dann die Schwarzholzbeize folgen lässt. Die letztere besteht meist aus einer Eisenlösung, doch können in manchen Fällen auch Anilinfarben angewendet werden. Nach dem Färben folgt das Aussetzen auf der Tafel oder Maschine, worauf die Leder zum Trocknen auf Rahmen gespannt werden. Wenn dieselben trocken sind, nimmt man das Strecken vor. Sie sind dann soweit den letzten Finish zu erhalten, der bei Boxleder in Seasoning, Glänzen und Kripeln besteht, bei anderen Zurichtarten ebenfalls in der gewohnten Weise vorgenommen wird. K. C.

Honorary Editor, Ehren-Redakteur, Rédacteur d'honneur  
Karl Schorlemmer in Worms a. Rh.

No. 381.

# Collegium.

23. X. 1909.

## Die Wasserreinigung nach dem Permutit-Verfahren.<sup>1)</sup>

*The purification of water by means of the „Permutit“ process.*

*Purification de l'eau suivant le procédé „Permutit“.*

Von W. APPELIUS.

Mitteilung aus dem Laboratorium der Deutschen Gerberschule zu Freiberg Sa.

Eine eigenartige und sehr interessante Gruppe von Mineralien sind die Zeolithe. Ihren Namen erhielten sie wegen ihrer gemeinschaftlichen Eigenschaft vor dem Lötrohre aufzuschäumen (zeo = ich siede). Es sind überwiegend wasserhaltige Kalk-, Natron-, Tonerdesilikate, Gemische von Tonerdedoppelsilikaten und Aluminatsilikaten wie z. B. der Tomsonit, Natrolith, Analcim, Apophyllit Desmin, Chabasit, Stilbit u. a. m.

In der Natur sehen wir sie auf Klüften und in Drusenräumen, in Erstarrungsgesteinen auf Erzgängen und selbst auf jüngsten Bildungsstätten, wie z. B. in alten römischen Bauwerken. Viele von ihnen treten in schönen Krystallen von hellen, meist zarten Farben auf und sind eine Zierde unserer mineralogischen Museen.

Diese in der Natur vorkommenden Zeolithe und zeolithischen Verbindungen haben die Fähigkeit ihre Basen in Gestalt von Alkalien und alkalischen Erden gegen andere Basen auszutauschen.

Alle Versuche, diese austauschende Kraft der natürlichen zeolithhaltigen Stoffe praktisch zu technischen Zwecken zu verwenden, scheiterten an dem geringen erzielten Effekt, weil die verwendeten Materialien zu unrein waren, zu wenig wirksame Substanz enthielten.

Die krystallisierten Zeolithe treten nicht in solcher Menge in der Natur auf, dass sie für die Technik in Betracht kommen könnten.

Von den Bodenarten aber, die zeolithische Verbindungen enthalten, sind fast alle sehr stark tonhaltig, deshalb wenig durchlässig und für Filtrationszwecke wenig geeignet. Um in der Praxis wirksam arbeiten zu können, müssten mit derartigen, stark tonhaltigen Massen beschickte Filter viel zu grosse Dimensionen haben.

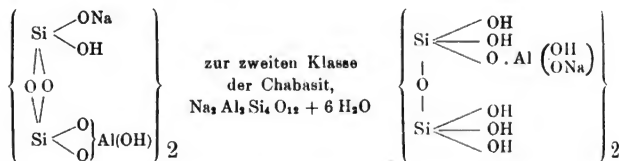
Es ist deshalb nicht wunderbar, dass beständig mit mehr oder minder gutem Erfolge versucht wurde, zu reinen Zeolithen auf künstlichem Wege zu gelangen. Dies blieb Gans vorbehalten.

Dr. Gans<sup>2)</sup>, Vorsteher des Laboratoriums für Bodenkunde der Kgl. Preuss. Geologischen Landesanstalt in Berlin, hat sich sehr eingehend wissenschaftlich mit den Zeolithen beschäftigt.

<sup>1)</sup> Nach gütigst vom Verfasser eingesandtem Sonderabdruck aus „Leder-technische Rundschau, Technischer Teil von Die Lederindustrie, No. 38. 23. September 1909.“

<sup>2)</sup> Chemiker-Zeitung 1907, No. 28.

Nach Dr. P. Siedler<sup>1)</sup> teilt Gans die Zeolithe ein in solche, welche die alkalischen Erden oder Alkalien zum grössten Teil an Kieselsäure gebunden enthalten und in solche, welche die alkalischen Erden oder Alkalien zum grössten Teile an die Tonerde gebunden enthalten. Die erste Klasse, welche Gans mit dem Namen „Tonerdedoppelsilicate“ bezeichnet, tauscht ihre Basen in kurzer Zeit nur in sehr geringem Grade aus. Die andere Klasse, mit „Aluminatsilicate“ bezeichnet, tauscht ihre Basen binnen kurzer Zeit vollständig aus. Zur ersten Klasse gehört zum Beispiel der Analcim,  $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12} + 2\text{H}_2\text{O}$  oder



Obwohl vorher verschiedene Forscher die künstliche Herstellung von Zeolithen versucht hatten, gelang es erst Gans, künstliche Zeolithe mit technisch brauchbarer Austauschfähigkeit darzustellen. Seine künstlichen Zeolithe mit hohem Basengehalte werden erhalten durch Schmelzen von Tonerdesilikaten oder Mineralien mit Alkalicarbonaten ev. unter Zuschlag von Quarz. Die Schmelze wird mit Wasser alkalifrei gewaschen.

Es wird auf diese Weise, z. B. bei Verwendung von Soda, ein Natriumzeolith von der Zusammensetzung



erhalten, ein in Wasser unlösliches, körniges bis blättriges Material, welches instande ist, seinen gesamten Natriumgehalt gegen andere Alkalien, alkalische Erden und, wie Gans gefunden hat, auch gegen Metalle auszutauschen. Die Austauschfähigkeit ist sogar in höherem Masse vorhanden als bei den natürlichen Zeolithen. Die Herstellung dieser künstlichen Zeolithe hat die Firma J. D. Riedel, A.-G. Berlin, durch Patent übernommen und sich für diese den Namen „Permutit“ schützen lassen. Sie sind sehr leicht durchlässig, zeigen keine Neigung kolloidale Lösungen zu bilden und sind deswegen von grösstem technischen Werte. Ihre Basen tauschen sie sehr leicht aus und können durch Waschen mit Salzlösungen in beliebige andere Zeolithe umgewandelt werden.

Diese reaktionsfähigen Eigenschaften versprechen den künstlichen Zeolithen, den Permutiten, in den verschiedensten Industrien zahlreiche Verwendungsmöglichkeiten, die zu ermitteln sicherlich schon fleissig gearbeitet wird, wie bereits eine Reihe von Patenten beweisen.

So verwendet man z. B. die Permutite bereits in der Zuckerindustrie zur Beseitigung des Kali aus den Zuckersäften und Melassen. Ferner zur Anreicherung von Basen, zur Herstellung von Salzen bestimmter Basen usw.

<sup>1)</sup> Vortrag, gehalten auf dem internationalen Kongress für angewandte Chemie. London 1909.

Ein Hauptverwendungsgebiet scheint sich den Permutiten aber bei der Reinigung des Wassers zu eröffnen. Nicht nur die Entfernung der Mikroorganismen, des Eisens und des Mangans aus dem Wasser gelingt nach den Vorschlägen von Gans leicht und sicher, sondern auch die Beseitigung der Härte eines Wassers, d. h. die Entfernung der Calcium- und Magnesiumverbindungen gelingt nach dem Zeolithverfahren mit Permutit, wie ich mich durch Versuche selbst überzeugen konnte, so vollständig leicht und elegant, wie wohl bei keinem anderen Enthärtungsverfahren.

Die genannte Firma J. D. Riedel-Berlin hat die Patente zur Wasserreinigung nach dem Permutitverfahren erworben und als Zweigunternehmen die Permutit-Filter-Co. G. m. b. H. Berlin N. 39, Gerichtsstr. 12/13, gegründet. Diese liefert Anlagen zur Enthärtung, Enteisung und Reinigung von Betriebswässern aller Art, Anlagen bis zu 1000 cbm und mehr stündlicher Leistung. Ebenso bequem und sicher lässt sich das Permutitverfahren auch im kleinen leicht verwenden für häusliche Zwecke, wozu sich kleine mit dem Namen „Aquarel“ bezeichnete Filter<sup>1)</sup> im Handel befinden, welche an jede Wasserleitung angebracht werden können.<sup>2)</sup> Da sich das Permutitverfahren im grossen wie im kleinen leicht und rentabel verwenden lässt, so scheint ihm in den verschiedensten Betrieben, wie Wäschereien, Bleichereien, Färbereien, Zellulosefabriken, Lederfabriken, Seifenfabriken usw. eine bedeutende Zukunft bevorzustehen.

#### Die Enthärtung des Wassers nach dem Zeolithverfahren (Permutitverfahren).

Die Uebelstände und Schädigungen, die ein hartes Wasser unter Umständen hervorrufen kann, sind bekannt. Ich erinnere nur an die Bildung von Kesselstein in Dampfkesseln.

Die Härte eines Wassers wird bekanntlich von den im Wasser gelösten Calcium- und Magnesiumsalzen gebildet. Härtegrade nennt man in Deutschland die Einheiten von Calciumoxyd ( $\text{CaO}$ ) in 100 000 Teilen Wasser. Die Magnesiumverbindungen werden hierbei als äquivalente Mengen Calciumoxyd in Rechnung gebracht. (Ein französischer Härtegrad entspricht 1 Teil Calciumcarbonat [ $\text{CaCO}_3$ ] in 100 000, ein englischer Härtegrad 1 Teil Calciumcarbonat in 70 000 Teilen Wasser.)

Die Härte des ungekochten Wassers nennt man „Gesamthärte“; die Härte des gekochten, mit destilliertem Wasser auf das ursprüngliche Volumen gebrachten Wassers wird als „bleibende Härte“ bezeichnet. Die Differenz zwischen Gesamthärte und bleibende Härte bildet die „vorübergehende“ oder „temporäre Härte“. Beim Kochen werden die Bicarbonate durch Verlust an Kohlensäure in Monocarbonate umgewandelt und fallen aus. Die bleibende Härte wird also bedingt durch die Sulfate, Chloride und anderen Salze, des Calciums und Magnesiums, während die vorübergehende Härte den kohlen-

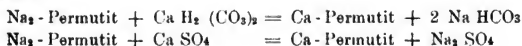
<sup>1)</sup> Zeitschrift für angewandte Chemie 1909, Heft 22, Seite 1019 usw.

<sup>2)</sup> Nach Angaben der Firma kostet ein Filter mit 10 kg Natriumpermutit, mit welchem man ca. 2000 Liter Wasser von 16° D. H. enthärten kann inkl. Verpackung 53.50 Mk.

sauren Salzen des Calciums und Magnesiums entspricht. Bleibende und vorübergehende Härten bilden zusammen die Gesamthärte.

Durch das Permutitverfahren wird das Wasser von seinen gesamten, die Härte ausmachenden Basen den Calcium- und Magnesiumverbindungen durch einen einfachen Filtrationsprozess befreit. Dabei lässt sich das Filtermaterial (das Permutit) auf einfache Weise regenerieren und immer wieder verwenden.

Die Enthärtung erfolgt mittels eines Filters von besonderer Konstruktion. Man bettet das Permutit (hier Natriumpermutit) zwischen Holzwolle oder Kies und lässt das zu enthärtende Wasser mit einer durch die Erfahrung festgestellten Geschwindigkeit (etwa 2 — 3 m pro Stunde) hindurchlaufen. Hierbei wird das Natriumzeolith, unter der Einwirkung der Ca- und Mg-Verbindungen des Wassers in Calcium- und Magnesiumzeolith verwandelt. Dafür gehen in das filtrierte Wasser über Natriumbicarbonat, welches sich beim Kochen durch Abgabe von  $\text{CO}_2$  in Monocarbonat verwandelt und Natriumsulfat. Das permutierte Wasser ist also absolut frei von Kalk und Magnesia d. h. es hat 0 Härtegrade.



Genau so leicht, wie die im Wasser in Lösung befindlichen Salze gegen das Natrium ausgetauscht werden, kann man umgekehrt das Calcium- und Magnesium, welches das Permutit bei der Filtration aus dem Wasser aufgenommen hat, aus dem Material wieder entfernen, um das Permutit zu regenerieren, d. h. um es wieder in seinen ursprünglichen Zustand überzuführen und so wieder gebrauchsfertig zu machen. Ist die Austauschfähigkeit des Filters erschöpft, d. h. wenn der vorhandene Natriumzeolith in Ca- und Mg-Zeolith verwandelt ist, so lässt man eine Kochsalzlösung über das Calcium-Magnesiumpermutit laufen und erhält so in kurzer Zeit infolge des Austausches von Calcium und Magnesium gegen Natrium wieder gebrauchsfertiges frisches Natriumpermutit. Eine Veränderung des Permutits in der Konstitution tritt durch öfteres Regenerieren nicht ein, man hat im Gegenteil konstatiert, dass das Natriumpermutit um so aufnahmefähiger wurde, je öfter man es regenerierte.

Die bei der Regeneration ablaufende Chlorcalcium-Chlormagnesiumlauge kann man durch Fällen mit Soda wieder zur Herstellung von Chlornatriumregenerationsflüssigkeit verwenden oder verwerfen.

Die Konstruktion des Filters richtet sich nach den lokalen Verhältnissen. Die Filtrationsrichtung kann man je nach den Umständen von oben nach unten oder von unten nach oben wählen; man kann das Filter offen oder geschlossen gestalten, man kann unter Druck oder ohne Druck arbeiten, man kann heiss oder kalt filtrieren oder regenerieren, die Permutation ist stets dieselbe.<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> Erfahrungsgemäss soll eine Anreicherung des durch Permutit gereinigten Kessel-speisewassers bis zu 2 Prozent Sodagehalt bei der erklärlichen Abwesenheit von Aetznatron nichts schaden. Ist dieser Punkt erreicht, so lässt man die Hälfte des Wassers im Kessel ablaufen und ersetzt diese durch mit Permutit gereinigtes Wasser oder durch Kondenswasser, falls letzteres vorhanden ist.

Die Bedienung der Filter erstreckt sich nur auf die Bereitung der Kochsalzlösung, eine Kontrolle während des Betriebes ist unnötig. Das Auftreten von Kalk im filtrierten Wasser macht die Erschöpfung des Permutits erkenntlich, es muss regeneriert werden.

Dr. Kobelt <sup>1)</sup> berechnet die Kosten pro 1 cbm permutierten Wassers von 20° D. H. auf 2,8 Pf. nach den Ergebnissen bei einem im Betrieb befindlichen Permutitenthärter. Nach dem Kalk-Sodaverfahren enthärtet, würde der cbm ca. 3,5 Pf. kosten.

Die Hauptvorteile der Permutit-Wasserenthärtung sind kurz folgende:

Jedes Wasser wird bis auf 0 Grad enthärtet; durch Regulierung der Filtrationsgeschwindigkeit kann man aber auf Wunsch dem Wasser einige Härtegrade erhalten.

Die Apparate arbeiten automatisch, ohne dass eine schwankende Zusammensetzung des Rohwassers von Einfluss auf die richtige Funktion des Apparates wäre.

Das gereinigte Wasser enthält kein Aetzkali und greift die Kesselwände und Armaturen nicht an, da es nur Sodaalkalinität enthält. Die Korrosionsgefahr ist deshalb ausgeschlossen.

Eine Schlammbildung kann nicht stattfinden, da die Enthärtung auf 0 Grad erfolgt.

Der Raum der Permutitapparate ist minimal und die Regenerationsfähigkeit des Filtermaterials, des Permutits, ist unbegrenzt.

Ebenso einfach und leicht ist die Befreiung des Wassers von Eisen und Mangan mit Manganpermutit.

Die im Laboratorium unserer Schule ausgeführten Versuche mit einem kleinen Permutitfilter fielen vollkommen zugunsten des Verfahrens aus. Selbst ein abnorm zusammengesetztes Wasser mit viel Magnesiumsalzen liess sich in derselben Zeit vollkommen enthärten.

Regenerationsversuche vorzunehmen hatte ich noch keine Gelegenheit, ich zweifle aber nicht daran, dass dieselben eben so leicht gelingen werden, wie die Enthärtung selbst.

Nach einigen mir aus der Praxis vorliegenden Gutachten scheint das Verfahren, soweit die Erfahrungen bis jetzt reichen, sich im Grossen sowie im Kleinen tadellos zu bewähren und scheint das zu erfüllen, was es verspricht. Damit stände der Wasserenthärtung nach dem Permutitverfahren entschieden eine Zukunft bevor.

Bei dem allgemeinen Aufsehen, das die neue Wasserreinigungsmethode in Fachkreisen erregt hat, möchte ich die Lederindustrie hiermit auf dieses neue Verfahren zur Wasserreinigung wenigstens aufmerksam machen.

<sup>1)</sup> „Zeitschrift für Dampfkessel und Maschinenbetrieb“ No. 7 XXXII. Jahrg.



## Zur Konstitutionsfrage des Tannins.

[VI. Mitteilung <sup>1)</sup>.]

*Contribution to the question of the constitution of Tannin. VI.*  
*Contribution à la question de la constitution des Tanntns. VI.*

Von M. NIERENSTEIN.

L. F. Iljin<sup>2)</sup> hat mir vor kurzem in den „Berichten der Deutsch. Chem. Ges.“ den Vorwurf, gemacht, dass meiner Auffassung nach „das Tannin mit der Digallussäure zu identifizieren sei“. Da sich diese Behauptung in die Fachliteratur einzuschleichen scheint, so verweise ich schon an dieser Stelle auf die von Iljin zitierte Publikation Bd. 41, S. 78 [1908] der „Berichte d. Deutsch. Chem. Ges.“, wo ich ausdrücklich sage: „Ich glaube daher, dass ich das Tanningemenge in Digallussäure — für die ich den Namen Tannin beibehalte — und in eine in der Brücke hydroxylierte Digallussäure — für die ich den Namen Leukotannin vorschlage — auflösen lässt“. Die Iljinsche Behauptung beruht also allem Anschein nach auf einem Irrtum. Gegen die Anwesenheit von Digallussäure im Tannin resp. ihre Identität mit dem Tannin führt Iljin seine Durchschnittsanalysenbefunde  $C = 54.13$  und  $H = 3.22$  an, Digallussäure verlangt  $C = 52.13$  und  $H = 3.41$ . Von Interesse sind vielleicht die andererseits gefundenen Werte:  $C$  51.5 und  $H$  3.8 (Berzelius),  $C$  51.5 und  $H$  4.1 (Pelouze),  $C$  52.8 und  $H$  3.9 (Mulder),  $C$  51.8 und  $H$  3.7 (Bijlert),  $C$  52.4 und  $H$  3.5 (Strecker),  $C$  51.2 und  $H$  3.3 (Gautier),  $C$  52.1 und  $H$  3.5 (Trimble),  $C$  52.3 und  $H$  3.9 (Dekker),  $C$  52.27—52.85 und  $H$  3.76—4.33 (Walden),  $C$  51.94—55.75 und  $H$  3.44—4.76 (Thoms). Obwohl man keineswegs diesen Verbrennungszahlen besondere Bedeutung beilegen darf, so ist es augenscheinlich, dass man sich von der Elementaranalyse bei der Untersuchung amorpher Produkte, wie das Tannin, wenig Aufklärung versprechen darf. Die Zukunft der Gerbstoffchemie liegt nicht in der Untersuchung der Gerbstoffe als solcher oder ihrer Derivate, sondern in der ihrer Abbau- resp. Umwandlungsprodukte. Die grosse Zersetzlichkeit der Gerbsäuren erschwert ihre Untersuchung; so zerfällt z. B. Tannin in Gallussäure schon bei der Dialyse (eine der Reinigungsmethoden Iljins), wovon ich mich gemeinsam mit Herrn Dr. D. Spence öfters überzeugt habe. Diese Unbeständigkeit des Tannins erklärt auch, warum Iljin nach der Methode von Fuchs die Anzahl der Carboxylgruppen nicht bestimmen konnte. Schwefelwasserstoff verseift bekanntlich Tannin zu Gallussäure (Schiff, Procter, Nierenstein), was Iljin allem Anschein nach übersehen hat.

Iljin erwähnt auch eine von ihm aus dem Handelstannin erhaltene Phenylhydrazin-Verbindung. Schon im Jahre 1906 hatte ich beim Behandeln von Handelstannin in essigsaurer Lösung mit Phenylhydrazin ein aus Essigsäure in Spiessen krystallisierendes und bei  $172-176^\circ$  schmelzendes Produkt isoliert. Dieses ist allem Anschein nach Gallal-phenylhydrazon.

$C_{13}H_{12}O_3N_2$ . Ber.  $C$  63.93,  $H$  4.91,  $N$  11.48.

Gef. „ 64.52, „ 5.27, „ 12.34.

<sup>1)</sup> Nach gütigst vom Verfasser eingesandtem Sonderabdruck aus den Berichten der Deutschen Chemischen Gesellschaft, Jahrg. 42, (1909) S. 3552.

<sup>2)</sup> Berichte d. Deutsch. Chem. Ges. 38, 3641 (1905); 40, 917 (1907); 41, 77 und 3015 (1908); 42, 1122 (1909); vergl. auch Chem.-Ztg. 31, II, No. 72 (1907) und 34, No. 15 (1909), und Collegium 1907, S. 143 und 190; 1908, S. 58 und 502; 1909, S. 269.

<sup>3)</sup> Berichte d. Deutsch. Chem. Ges. 42, 1735 (1909).

Man kann sich den Gallusaldehyd aus dem Leukotannin entstanden denken; jedenfalls handelt es sich nicht um ein Phenylhydrazinderivat des Tannins.

Die Arbeit wird fortgesetzt.

Chemical Department of the University of Bristol.

<b>Extracts from</b>	<b>Auszüge aus anderen</b>	<b>Extraits</b>
<b>other Journals:</b>	<b>Zeitschriften:</b>	<b>d'autres journaux:</b>

*Les cuirs à l'alun.*

Par M. le Capitaine Nicolardot. ("LE CUIR" No. 14, 1909.)

Monsieur le Capitaine Nicolardot, directeur du Laboratoire militaire, faisait dernièrement, devant la Société d'Encouragement, une conférence sur les cuirs à l'alun, en s'attachant particulièrement à leurs modes de production et à leurs différentes résistances.

Dès le début de sa Conférence, M. le capitaine Nicolardot rappelle les rejets de fournitures militaires basés sur des résultats d'analyse; il dit que le principe de ces analyses est faux et que si le cuir à l'alun contient encore de l'alun, c'est uniquement à titre de surcharge car il ne reste pas tel dans le cuir. Parlant alors du principe de la méthode qui suppose que tout l'acide sulfurique et tout le sel marin passent en solution en traitant par l'eau l'échantillon à analyser, il n'hésite pas à le combattre au moins en ce qui concerne l'acide sulfurique. Le Conférencier donne alors une idée de l'évolution du mode de préparation de ces cuirs en traçant succinctement les opérations depuis quelques siècles. A son avis parmi tous les changements survenus dans ces modes de préparation un seul est à retenir, c'est celui des opérations préparatoires; le capitaine Nicolardot dit alors le changement survenu pour les cuirs à l'usage militaire, par le remplacement du rasage des poils par l'ébourrage à la chaux.

Il incrimine la préparation à la chaux, affirmant que la seule raison de ce travail est le gonflement obtenu, permettant d'avoir l'épaisseur du cuir exigée par le cahier des charges. A ce sujet le conférencier se base sur des expériences personnelles de résistance qui tendaient à démontrer que les cuirs chaulés montraient une résistance moins grande que les cuirs rasés; d'après ses recherches ce défaut proviendrait non pas de l'influence de la chaux sur la peau, mais de la présence concomitante de la chaux et de l'alun et à l'action de la première sur le second. Cette argumentation qui semble à première vue digne de tout intérêt est absolument annulée par le fait pratique suivant, comme le fait si bien remarquer le journal "La Halle aux Cuirs" dans son résumé de cette conférence et la discussion des conclusions:

Le déchaulage n'est généralement pas poussé suffisamment dans la pratique et il reste de la chaux dans le cuir au moment de son passage à l'alun; c'est dans ces conditions défectueuses que le capitaine Nicolardot a fait ses expériences puisqu'il parle de cuir à l'alun où il a retrouvé de la chaux. Ce fait ne se produirait pas dans une fabrication bien suivie où le déchaulage et les opérations mêmes du chaulage seraient faites rapidement et proprement. "La Halle aux Cuirs" pousse plus loin sa critique sur le point suivant: Le

conférencier, dit-elle, fait remarquer que des cuirs traités de la manière qu'il préconise étant moins gonflés, absorberont moins de matières grasses; cette moindre absorption constitue précisément un défaut au point de vue résistance. D'ailleurs les expériences faites par le capitaine Nicolardot étaient très irrégulières au point de vue de l'action de la chaux et il attribue cette irrégularité au sexe de l'animal; ces divergences de résultats tiennent plutôt à l'absorption de chaux qui est plus ou moins grande suivant le sexe de l'animal, qu'au sexe lui même.

P. K.

### *L'étude des extraits tannants. Les extraits de québracho non sulfités.*

Par Urbain J. Thuau. ("LE CUIR" 1909, No. 18.)

Dans cette étude Monsieur Thuau explique comment Monsieur le Dr. Redlich fut un des premiers à obtenir du Québracho soluble sans employer de composés du soufre et en particulier du sulfite ou du bisulfite de soude. Ainsi qu'il le dit dans son brevet le Dr. Redlich arrive à ce résultat en traitant par des quantités très faibles d'un alcali les jus de Québracho obtenus par l'extraction à chaud et qui contiennent une quantité plus ou moins considérable des substances tanniques polyatomiques, difficilement solubles, dites phlobaphèmes.

De plus il rendit facilement solubles les substances tanniques que renferment ces jus et arriva à en extraire toutes les substances tannifères. Les procédés employés par le Dr. Redlich consistent à laisser refroidir le jus obtenu par l'extraction à chaud, jusqu'à ce qu'il se dépose une boue que l'on sépare du liquide. C'est cette boue qui est traitée par de faibles quantités d'alcali. Voici, d'après l'auteur, comment on peut se servir pratiquement de ce procédé: On ajoute à la boue qui s'est déposée par refroidissement du jus de Québracho extrait à chaud, une faible quantité d'alcali, du carbonate de soude par exemple, et on maintient le mélange, en l'agitant soigneusement pendant plusieurs heures, à une température de 50 à 100° C, jusqu'à ce qu'il se soit formé une solution claire de couleur rouge foncé. D'après l'expérience 1 pour 100 d'alcali du poids primitif du jus à traiter et six à sept heures de traitement sont suffisantes. On ajoute alors au jus séparé de la boue, en agitant une quantité de la solution rouge en question. Toujours d'après l'expérience il suffit d'employer 50 litres de liquide rouge pour 1000 litres de jus décanté. Il y a alors formation de flocons et au bout de quelques heures le jus est très clair, tandis qu'il se dépose au fond un précipité solide difficilement soluble. Ce précipité que l'on peut redissoudre dans l'eau par une nouvelle addition d'alcali sert pour la clarification d'une nouvelle quantité de jus de québracho. Comme on le voit une partie seulement de la boue contenant les phlobaphèmes est utilisée; l'autre partie peut être utilisée de la façon suivante: On mélange intimement le restant de la solution rouge avec des jus tanniques à acidité élevée, par exemple préparés avec du sumac; l'acidité de la solution tannique doit correspondre à peu près à l'alcalinité de la solution rouge. Il se forme alors un trouble qui par dépôt laisse une solution claire soluble à froid que l'on peut mener au degré de concentration désiré.

On a alors utilisé tous les éléments tannants de la solution primitive car cette fois le précipité qui se forme dans la deuxième solution ne contient plus aucun principe utilisable pour le tannage.

P. K.

Honorary Editor, Ehren-Redakteur, Rédacteur d'honneur  
Karl Schorlemmer in Worms a. Rh.

No. 382.

# Collegium.

30. X. 1909.

## Opening of the Leathersellers Company's Technical College.<sup>1)</sup> *176 Tower Bridge Road, London S. E.*

A large and representative gathering assembled at the opening ceremony of the Leatherseller's Company's Technical College in Tower Bridge Road, S.E., on Friday, October 1st, when Mr. David Wotherspoon, Master of the Leathersellers' Company, presided, and the Right Hon. the Lord Mayor formally opened the new building.

The following is a general description of the new college:—

The main buildings are planned in the shape of the letter L, one arm having a frontage of about 70 ft. to the Tower Bridge Road, the other in length about 150 ft. running back along the boundary of the site, parallel to the L. B. and S. C. Railway.

The front portion facing Tower Bridge Road contains:—

On ground floor: Principal entrance, secretary's office, library and light leather tannery.

On first floor: The museum, bacteriological laboratory, chief assistant's room and microscope room, and

On second floor: General laboratory, fume room, balance room, assistants' and store rooms.

The main building in rear contains on ground floor: Dyehouse and machine-room for heavy leather. On first floor: Research and private laboratories, the principal's rooms, and large lecture theatre. On the second floor are the drying room, stove, &c.

In the basement are placed the heating apparatus and the boiler, producing steam for the manufacturing process.

A portion of the yard is covered over, forming tan shed, within which tan pits are fitted, and another part of yard is fitted up with the usual lime pits. The yard is approached by a cartway entrance from Tower Bridge Road.

The general aim in construction was to obtain buildings of strong, simple, and economical design. The walls are of stock brickwork, the floors fire-resisting, consisting mostly of steel joists embedded in cement concrete, and the roofs are slated.

The elevation towards Tower Bridge Road is faced with red bricks and Portland stone in a type of Renaissance designed to give a dignified and sufficiently ornate effect without undue elaboration.

<sup>1)</sup> Reprinted from „The Leather Trades' Review“, Vol. XLII (1909) No. 1230, October 13, 1909.

The general contract for the buildings has been in the hands of Messrs. Dove Bros., Ltd., Islington, N., and the heating has been carried out by a system of hot water radiators. The college is lighted throughout by electricity, and electricity will also supply power for driving the plant of modern machinery. This, as a matter of fact, will be driven by three 10 h.-p. motors. Naturally, such an equipment will cost money, but bearing in mind the importance of leather manufacture and the immense strides the industry has made during the past few years, we think the Leathersellers have secured full value for their outlay. The building also contains a lift for the rapid transmission of leather in process, &c., a modern addition which has now become an absolute necessity if work is to be carried through with any pretensions to speed and quality.

The floors of the laboratories, lecture theatre, museum and other portions is the patent of the British Dolomont Company, Ltd., of Caxton House, Westminster, S. W.

The working benches, sinks, tables and other fittings in laboratories, the desks and seats in lecture theatre, and the general technical equipment have been carried out by the North of England School Furnishing Company, Ltd., of Darlington.

Mr. George Elkington, F. R. I. B. A., of Norfolk House, 7, Laurence Pountney Hill, E. C., is the architect.

#### The Master's Opening Speech.

In opening the proceedings, the Chairman, Mr. David Wotherspoon, the Master of the Leathersellers' Company, read letters of regret for non-attendance from Lord Allerton, Professor Meldola, Sir Philip Magnus, Sir F. Banbury, Sir Geo. White, Sir N. Boddington, Sir William Ramsey, Professor Armstrong, and other distinguished gentlemen. Continuing, he said he regretted their absence, because since he had been connected with the Leathersellers' Company he could not recall any occasion of equal importance. It was entirely owing to accident that he was Master of the Leathersellers' Company this year, and that he occupied the position of chairman at that meeting. He had not taken any share in the inception of this scheme, and he had not taken a very great part in the carrying of it out, but they were deeply indebted to those who had carried out that great and important work. They had all done their utmost, and their best. It was quite obvious that the Building Committee were very largely indebted to those members of it who had a practical knowledge of the leather trades, and their thanks were also due to those gentlemen on the scientific side. Their especial thanks were due to the late Master of the Leathersellers' Company. He was also glad to testify to the liberal and systematic way in which they had been assisted by the Court of the Company, who of course had the last word to say in the matter of expenditure in the last year or so, and, finally, they must thank the London County Council for having met them so liberally in the matter of equipment and for their promise of further aid. The result of all that was now before them, and they would soon have an opportunity of inspecting the building. It was very fitting that the Leathersellers' Company should have borne the expense of providing the site and erecting the building, and he was glad to say that the Company

were always to the fore in anything which concerned the trade. (Applause.) The Company appreciated the value of technical education and its great importance to the leather trades of the country. The result was worthy of the City of London and worthy of the Company, and on behalf of the Leathersellers' Company he wished the college a long, prosperous, useful career. He would now ask the Right Hon. the Lord Mayor to declare the building open. (Great applause.)

#### The Lord Mayor on Technical Education.

The Lord Mayor said he could not think of any subject of greater interest for them to contemplate than the development of technical education in this country, and the splendid part that the City Guilds had played in that development. He was able to compare the circumstances of to-day with those of 30 years ago. He well recollected at the time his father occupied the position of Lord Mayor he in many of his speeches referred to the awakened interest that was being taken in this question. At that time there was a movement on foot to establish a technical college, and that had since been carried out in the shape of the City and Guilds Institute of which they were all so proud. (Applause.) The City Companies found that the question of helping technical education provided them with an opportunity of re-associating themselves with the interests of the trades they represented. (Hear, hear.) For many years prior to that time their interest in the various trades they represented had been more or less concerned with the trade charities, but here was an opportunity of helping the trade, and they were glad to find that it had been embraced in a most liberal and whole-hearted manner.

They saw the needs of the time and brought their wealth to bear upon it. Their first feeling was one of gratitude to the Leathersellers' Company for the magnificent gift of that building. He would not be far wrong, he fancied, in saying that that building represented the finest of its kind in the world, and it had cost the Company no less than £20,000. It marked a great step forward in the interests of the leather trades, and was only one more example of the generosity and public spirit of the Leathersellers' Company in all matters appertaining to their own trade.

He understood that for some years past the Master of the Company had been aiding in co-operation with the London County Council and the Borough Polytechnic, the school in Herold's Institute, Bermondsey, and as the result of that work they had been able to turn out into the world a large number of skilled workmen. But the time had come to take another step in the forward movement, and now they found themselves in that beautiful and thoroughly well-equipped college. He believed that the work to be done there would be felt in the next generation, and that students from that building would take some of the highest positions in the world in connection with leather production. He thought it was well known that personally he was a great advocate of the old system of apprenticeship. He had always thought that the practical experience of the workshop could not be obtained in any other manner and that the work of technical colleges should be supplemental to the actual practical experience obtained in the workshop. (Hear, hear.) He was glad to see that they recognised at that college that theory and

practice must go hand in hand. (Applause.) In the leather trade unfortunately the old system of apprenticeship had almost died out, but he hoped it would be revived. However, in the meantime they had to decide on carrying on there, what they might term a miniature manufactory, so that students might be able to obtain a thorough practical training in the workshop side by side with that training which they might be able to obtain from theory in the shape of lectures and other demonstrations. He was glad to see associated with that work two names that were honoured in the leather trade, namely, Lieut.-Colonel Bevington and Mr. Stanley G. Lutwyche. He was rather afraid that many of the rising generation were what might be termed dawdlers, and that was a state of things he wished to strongly inveigh against. He thought the opportunities for a man to get on nowadays were a hundred times greater than they were 30 or 50 years ago. They must not forget that one thing which was very necessary with the scheme of a college like that, was the personal element. They wanted in their Principal and in their staff men who would put their real heart into their work, and men who would know how to bring home to the students the value of the opportunities provided for them there. He was glad to see that in their Principal and their staff they had men of that calibre, and he knew no one rejoiced more in the opening of that college than the Principal of it, and he wished him and all those associated with him increased success in the work that lay before them. There must also be the personal interest of the students; they must take a keen and strenuous interest in their work. If they do that, then the combination of the personal interest of the members of the staff, combined with their own personal interest in the result, could not fail to be of the utmost importance to their great city and to the community at large. He congratulated the Worshipful Master and the Leathersellers' Company on their work. It was a most public-spirited act, and he had every assurance that the result of what would be done there would fully justify their efforts, and they would be thereby in a great measure adequately rewarded for their public spirit. He had great pleasure in the name of the Leathersellers' Company in declaring the college open. (Great applause.)

#### Sir Melvill Beachcroft and Apprenticeship.

Sir R. Melvill Beachcroft (chairman of the London County Council) said he represented the greatest educational authority in the world, viz., the L. C. C., which was responsible for the education of the youth of this great metropolis. They spent four and a-half millions a year on elementary education, and no less than one million on secondary education. It was a matter of the greatest satisfaction that the City Companies entered so cordially into the spirit of education. If it had not been for the hearty co-operation of the City Companies and the L. C. C., technical education could not have made such great headway, and he should like to draw the link closer between the great Corporation of the City of London and the Council. It appeared to him that few people knew what the City Companies did in the matter of education. He would not have known it himself had he not been a member of a City Company which devoted three-fifths of its income to education, that represented something like £ 25,000 a year. The City Companies distributed a very

large amount on education every year, and there were over 30 schools dependent upon them.

It was a sad reflection that the great system of apprenticeship was fast dying out. He was one who would do his utmost to preserve that system as far as it could be preserved. They must, of course, recognise that owing to the constant invention of new machinery no man can thoroughly learn a trade in any one establishment so as to become a specialist in manufacture. Specialism was now so marked that it appeared in a great many of the trades of the country, and he was very sorry to find that the system of apprenticeship was practically defunct. So far as the L. C. C. was concerned they had realised the position they ought to take up in the matter of establishing trade schools. He thought, however, that more trade facilities should be provided for, but the L. C. C. had to fall upon the rates for the wherewithal to pay for its schemes of education, whereas the great City Companies could treat it as a matter of benevolence. It was gratifying to find that the City Companies supported trade institutions.

#### Sir John Turney's Practical Advice.

Sir John Turney, J. P., President of the Light Leather Trades of the United Kingdom, said that one of his friends had reminded him that as a practical man he ought to say something on that occasion. He thought to a very great extent, to an extent beyond measure, they were indebted to the Leathersellers' Company for the grand work they had inaugurated by the establishment of that building. When he looked back about 50 years, and saw what they had to do in the making of leather then compared with what it was to-day, and the advantages the young people of the present time would have in that building, he could scarcely express his conviction as to what the result ought to be. Owing to the disadvantages that some of the older men laboured under, they had to be turned out without any scientific training. They were very much like sporting dogs. They had to find out what they wanted by the taste or smell. (Laughter.) But now they had scientific men to help them on all occasions. He did not say the scientific men could do everything, because the scientific man without the practical man would be no good. He said it emphatically that the scientific man would not be of much use in the making of leather unless he had the assistance of the practical man, and, on the other hand, the practical man would be in great difficulty if it was not for the scientific man. He should like to say a word or two to the young men who would have the good fortune to become students in that Institute. When they entered that place he should like them to go there with an open mind, and he should like them to tink and believe that the men relegated to control their affairs, both the practical men and the scientific men, were men in whom they should have implicit confidence. They ought to have the greatest possible faith in their instructors, and, besides having faith in them, they ought to actually work with them, and be able to appeal to them on all occasions. Whatever the instructors said they should treat them as words of wisdom. He might say that he himself was trained as an engineer, and he looked upon engineering, although it was a beautiful profession, and a scientific profession, very simple



as compared with the manufacture of leather. One was master of engineering, but there were very few people who could master leather. The blunders which were made both by practical men and scientific men were very frequent, and the losses in consequence were very serious. In conclusion, said Sir John, „Just a word to the young men who would become enrolled as students. Be faithful to your masters and to yourselves, and I venture to say that success will follow you. There was plenty of room for good men to-day, in spite of the strenuous times, as there were not quite so many good men as there should be.“ He hoped every student would do the best he could, as if they put their whole heart and energy into their work their future would be assured.

#### Important Speech by Prof. Dr. Heinrich Becker.

Prof. Dr. Heinrich Becker, of Frankfort, who appeared as the representative of the German Section of the I. A. L. T. C., made a very interesting speech in German, in the course of which he said: —

In my capacity as Vice-President of the International Association of Leather Trades' Chemists, and as President of the German Section, perhaps also the only official representative of the Continental leather trade, I esteem it an honour to be invited to be here today and to be permitted to offer, not only my personal congratulations to the Leathersellers' Company, but also to congratulate them in the name of the association which I represent, and to wish for this college a brilliant future. I desire to express to the Leather-sellers' Company how we on the Continent sincerely appreciate the great interest that the Company is taking in the science of the great leather industry, and which to-day they are rendering permanent by the erection and opening of this magnificent college.

When Herold's Institute was opened many years ago, my old friend and fellow countryman, the late Mr. Kathreiner, had the honour of representing my country on that occasion, and his personality, his splendid character, his great love and appreciation of English life, of English industry and science is still in your memory. As his successor I ask you, therefore, to receive my good wishes and my congratulations with the same friendly cordiality as you received his some years ago.

The day is past when tanning and leather manufacture are considered as simply handicrafts. The cooperation of practice and science has developed new methods in our industry; has corrected faults and developed and enlarged new branches in industry and commerce. The efforts of science in connection with the leather trade have always found favour with the English leather manufacturers, and science has always received from them an energetic and hearty support. Speaking on behalf of the scientific side of the leather trade, I would say how much is appreciated the support of the Leathersellers' Company, and the sympathy of such men as Lord Allerton, Sir John Turney, Mr. C. E. Parker and Mr. Seymour-Jones and others. In Germany we have watched with interest, pleasure and gratitude their disinterested labours in the service of the community, and it has always been a privilege for us in Germany to co-operate with our English colleagues, headed by such men as Professor Procter, J. Gordon Parker, J. T. Wood, and others, in the carrying out of researches and investigations

which command the highest respect of the leather and allied trades. Science knows no nationality, and all countries work to one end, and in the friendly race which we are running for high aims and scientific attainments we gladly welcome every new institute equipped with modern appliances to bring us nearer to our ultimate aim.

And now, on behalf of all his colleagues in the leather trade throughout the world, I desire to congratulate my friend Dr. J. Gordon Parker. We rejoice that he has earned the confidence that the Leathersellers' Company are now putting in him, and that the trade has recognised his great services in the science of leather industry, and in doing so have entrusted him with the position of principal of this Leathersellers' Technical College. I trust that the work done at this college may result in the enlightenment of the darkness in the various branches of our industry which are still reserved to be explored by science. May this college stand out like a brilliant beacon, and exist always as an institute of honour for the great British nation, and may the work and education which is accomplished within its gates be of benefit, not only to Great Britain's own industry, but with God's blessing, also be of benefit to all people in all lands.

M. Jules Prévot, Secrétaire du Syndicat Generale des Cuirs et Peaux de France, said: —

On this occasion of the opening ceremony of London's new Technical College I have the honour of conveying to the Worshipful Master and leather trade of England the sincere congratulations of the Syndicat Generale des Cuirs et Peaux de France and of all those who are interested in the progress of our industry; and in particular I also convey to them the compliments of our President, Monsieur Placide Peltreau. At the same time, I have to express the wish that the new college and its director may be the happy recipients of all those elements which went to make the French Tanning School and its professors—Messrs. Vignon, Meunier and Vaney—so great a success. Gentlemen, 50 years ago the life of the tanner was a life of singular happiness and peace. Our fathers became wealthy without undue exertion, and did not pay any very special attention to upbringing and education of the following generation; but the conditions under which we are working to-day cannot be compared with the conditions which existed in those peaceable times. The struggle and competition of manufacture is now as keen as the more commercial pursuits of purchase and sale. The difficulties which dominate all others are those great problems of manufacture; for, like brewing, tanning has to-day developed into a great science, and has become firmly established in that infinite domain of organic and biological chemistry.

For many years now, gentlemen, you have taken your places among the original pioneers of our industry and have long foreseen its future. You have among you the wisest of professors, and some of whom are here at present, you have installed them in efficient laboratories and organised courses of instruction, and this new college, which is being opened to-day, this splendid institute, magnificently organised and equipped with everything that is new and necessary to the industry, is the result, the crowning point of much self-sacrifice and progressive effort which you have never ceased to make for close upon half a century.

For myself, gentlemen, for I am, as it were, one of yourselves, having finished my studies among you and been prepared for this industrial life under the direction of that great Professor Monsieur Procter, it is a veritable honour to congratulate my old masters Dr. Parker and Monsieur Lamb, now the directors of this venture. I am happy, gentlemen, and very proud that I was chosen to convey to you these good wishes of prosperity to the Leathersellers' Company, the directors of the new college, the leather trade of England, and to all from the S. G. des C. and P. de France, its President, the French Tanning School, and all your friends in France. (Applause.)

Dr. Gordon Parker thanks the Leathersellers' Company.

Dr. J. Gordon Parker, Principal of the College, said it was extremely difficult for him to thank the various speakers for all the kind words and good wishes they had expressed that day. He might say that that was one of the proudest days of his life, and he could only say, on behalf of himself and his colleagues, that they would do their best to make the college a success. He could assure Sir John Turney that they did not desire, and should not attempt to teach students every kind of leather manufacture. They would be content to lay a good solid foundation so that the students would go out into the world equipped for the work before them. It had always been their aim not to supersede in any way the practical training, and it was not their intention to do away with that but to supplement the practical information with the scientific technical information. He should like to say a word or two about the help he had always received during the past 15 years from his committee. The committee at Herold's had always backed him up, and he should like to refer to the great loss they sustained by the death of their chairman, the late Colonel S. B. Bevington. He could remember instances of his kindness and generosity. Their greatest thanks were due to the Leathersellers' Company, who had always been most generous, and he was looking forward in the future for sympathetic help from the Master and Wardens of that Company. He should also like to thank the various engineering firms and others who had made generous donations and had presented machinery to make their college more practical. Amongst others, Messrs. Thos. Haley and Co., Joseph Hall and Sons, Huxham and Brown, and William Walker and Sons, Ltd. They had many friends in the trade who had been most generous in helping in the equipment of that college. He thanked their old friend, Mr. Warden Neall, who had presented them with a magnificent projecting lantern which was not only intended to be used for the usual slides, but they could also put into it a piece of leather without first having to go through the necessity of taking a photograph of it. That would be of immense service to them. He also referred to the presence of Professor Becker and M. Prévot as representing the Continental leather trade, and thanked them for their kindly greetings and goodwill. He thanked the Lord Mayor and the other speakers on behalf of the staff and himself for their kind words and goodwill. (Applause.)

(To be continued.)

---

Honorary Editor, Ehren-Redakteur, Rédacteur d'honneur  
Karl Schorlemmer in Worms a. Rh.

No. 383.

# Collegium.

6. XI. 1909.

## Opening of the Leathersellers Company's Technical College. *176 Tower Bridge Road, London S. E.*

(Continued.)

Sir John Pound's Tribute to Colonel S. Bevington  
and Mr. Stanley Lutwyche.

Alderman Sir John Pound, Bart., moved a vote of thanks to the Right Hon. the Lord Mayor for going there that day to open their school. The college would be of great benefit to the present and future generations, and would enable the leather trade to obtain information in the processes of manufacture which they would not get in any other way. The seconder of that vote (Mr. Stanley G. Lutwyche) had been very energetic on behalf of that scheme in conjunction with his old friend Colonel Bevington, with the result that they had been able to start the college that day. He again thanked the Lord Mayor for coming there that day, and he congratulated him upon his highly successful year of office. (Applause.) He would carry away with him not only their appreciation of the manner in which he had performed that function, but he would also always be remembered by those who had been brought into contact with him for his courtesy and geniality. (Great applause.)

Mr. Stanley G. Lutwyche, in seconding the vote of thanks, said the last speaker had been kind enough to mention his name in regard to the forward movement in technical education which the Leathersellers' Company had taken. Although he might claim to be father of the movement he had only one regret, which was that his old colleague, Colonel Bevington, was not in the flesh on this most auspicious occasion. He felt sure that Colonel Bevington's interest was so great in that movement that it would have been one of the proudest days of his life if he had been there that day. He begged to second the vote of thanks to the Right Hon. the Lord Mayor for the time and trouble he had spent in going down there to open that college. (Applause.)

The Master having put the vote to the meeting it was carried with acclamation.

### Presentation to the Lord Mayor.

The Master then presented the Lord Mayor with a handsome silver cup, and he asked the Lord Mayor, on behalf of the Leathersellers' Company, to accept the cup as a memento of the occasion. He trusted it would serve to remind the Lord Mayor in the future of that happy day, and when in after years he came to look back upon his year of office he hoped he would remember it as one of not the least successful of his functions. (Applause.)

The Lord Mayor, who was received with great applause, said it was very difficult to thank them for the cordiality with which that vote had been received, and on behalf of the Sheriffs, as well as himself, he begged to return their sincere gratitude for the kind reception they had received. It was a great pleasure to hear that vote proposed by his friend and colleague, Sir John Pound. He had done his best to maintain the position made for him by his predecessors, and he could truthfully say that there was no man more popular during his year of office and who kept the position in higher repute than Sir John Pound. He rejoiced to see him there that day in such good health, and he hoped and trusted he would be spared for many a long year to come. He thanked the chairman and the Leathersellers' Company for that beautiful present. His friends had been very kind to him on various occasions, and had presented him with mementos of gatherings of that sort, but that memento would take an honoured place amongst those he had received, and it would remind him in years to come of the very happy association between the Corporation of the City of London and one of her old City guilds. This association he had always endeavoured to foster, as he felt that the City Guilds and the Corporation should work hand in hand, and he was glad to know that there was no cause in which they had been working together more strenuously and more for the public good than in the cause of technical education. (Applause.)

Dr. J. Gordon Parker said the old students of Herold's Institute had subscribed for an oak bookcase which they asked the Master to accept for the college library.

#### Students' Presentation to the College.

Mr. Rea Chilman, one of the students, then asked the chairman to accept the bookcase, and read the following address: —

To the Worshipful Company of Leathersellers in the City of London: We, the students, who in the past have attended classes in the Herold's Institute (the Leathersellers' Company's School of Leather Manufacture), being desirous of placing on permanent record our keen appreciation of your generosity in providing the college, the building and equipment of which surpasses all similar institutions in the world, do herewith ask your acceptance of the gift of an oak bookcase for the library of the Leathersellers' Technical College. This piece of equipment, which we trust you will accept, has been subscribed for by past students of Herold's Institute residing in no less than 20 different countries of the world, which fact we venture to think amply demonstrates the value, and important effect attaching, which the older institution has had in promoting the welfare of the industry and the students themselves. We, as past students, venture to express the opinion that the thanks of the whole of the Leather Trades of the United Kingdom are due to you for providing an institution which will do much to raise the science of leather manufacture to a higher level, and thereby exert a beneficial influence on the trade with which we are associated.

Mr. David Wotherspoon, in reply, said that on behalf of the Leathersellers' Company he had to thank them most heartily for the present the students had made them, which they valued not only on its own account, but on account of its testimony of the feeling they entertained towards the

Leathersellers' Company. It was very gratifying to them to receive such a testimonial, and for the very kind terms in which it had been made. He thanked them very heartily in the name of the Leathersellers' Company.

At the close of the proceedings the Lord Mayor, Sheriffs, the Master and Wardens, and the other distinguished visitors made a very complete inspection of the college, visiting all the departments, and taking a very intelligent interest in the machinery, laboratories, and museum, which, by the way, contains a most valuable and instructive collection of trade specimens and curiosities. During the tour of inspection, which was conducted by Dr. Parker, the architect and builder were presented to the Lord Mayor, who congratulated them on the excellence of their work. On arriving at the library, the Students' Committee, headed by the chairman, Mr. Sutcliff presented the Master with a gold key, with which he unlocked the handsome presentation bookcase, and again expressed his thanks and admiration for this practical display of the interest taken by students in the work of the new college.

The proceedings, which were most interesting throughout, concluded by the guests partaking of light refreshments in the tanyard, over the pits in the tanyard, many of them in their interchange of views with us expressing satisfaction with the college and its splendid equipment.

## Ueber die Adsorption in Lösungen.

*The adsorption in solutions. — Sur l'adsorption dans des solutions.*

Von Dr. JOH. VON SCHROEDER, Deutsche Gerberschule in Freiberg i. S.

Bei der Redaktion eingelaufen am 21. X. 1909.

Da die Adsorptionserscheinungen in der Gerberei — wie überall, wo grosse Oberflächen wirksam sind — eine bedeutende Rolle spielen und für das Verständnis vieler Tatsachen von Wichtigkeit sind, wird eine kurze Zusammenstellung der wichtigsten Gesetzmässigkeiten, die sich bei der näheren Untersuchung dieser Fragen ergeben haben, wohl von einigem Interesse sein.

Ein eingehendes Studium der Adsorption ist erst in neuerer Zeit unternommen worden. Van Bemmelen war der erste, der sein ganzes Interesse diesen Fragen zuwand und insbesondere ist es Freundlich<sup>1)</sup> durch eingehende Arbeiten gelungen, eine fest umrissene Theorie der Adsorption zu geben, über deren Wert die Meinungen noch verschieden sind, die aber einen sicheren Führer durch diese Erscheinungen bietet. Es soll daher im folgenden wesentlich die Freundlich'sche Auffassung vertreten werden. Unter Adsorption versteht man jede Konzentrationsänderung, die jedesmal eintritt, wenn ein in sich gleichmässiges Gebilde mit einem irgendwie anders gearteten in Berührung kommt. Es kommen hierbei Oberflächen- und Grenzflächeneinflüsse in Betracht, die die Konzentrationsveränderung hervorrufen. Am genauesten ist die Adsorption in Lösungen untersucht worden, und daher sollen diese vor

<sup>1)</sup> Z. f. phys. Chem. 57, 385 (1907). Kapillarchemie, Leipzig, Akad. Verlagsgesellschaft m. b. H. 1909.

allem hier betrachtet werden. Sehen wir nun zu, wie die Adsorption zustande kommt. Wenn wir irgend eine, z. B. wässrige Lösung haben, so ist es leicht einzusehen, dass im Inneren derselben alle Teile dieselbe Zusammensetzung (d. h. Konzentration) haben müssen. Denn hier sind alle Teile der Flüssigkeit in demselben Zustande und wirken in gleicher Weise auf den gelösten Stoff ein. Wo etwa noch Verschiedenheiten in der Konzentration von der Herstellung vorhanden sind, gleichen sich dieselben durch Diffusion etc. aus und nach einer gegebenen Zeit wird eine gleichmässige Verteilung, ein Ruhezustand erreicht. Die Oberfläche der Flüssigkeit, oder allgemeiner jede Grenzfläche derselben, hat aber andere Eigenschaften als die inneren Teile derselben. Die Schicht, in welcher die Grenzflächeneinflüsse zur Geltung kommen, ist sehr dünn, sie ist aber auf verschiedene Weise gemessen worden. Die Grössenordnung ist etwa  $10^{-6}$  cm. Da nun die Flüssigkeit in der Grenzflächenschicht, also dort, wo sie mit Luft oder der Wand des sie umschliessenden Gefässes in Berührung ist, andere Eigenschaften hat, so ist es deshalb auch von vornherein nicht unwahrscheinlich, dass der in dieser Schicht gelöste Stoff eine andere Konzentration hat, als im Inneren der Lösung. Solange die Grenzfläche verhältnismässig klein ist, können die Konzentrationsverschiedenheiten nicht zu Tage treten. Dieses ist der Fall, wenn die Lösung sich in einem Gefässe befindet. Hier ist die Grenzflächenschicht im Vergleich zur ganzen Flüssigkeitsmenge so gering, dass sie praktisch vernachlässigt werden kann. Nun können wir aber doch die Konzentrationsverschiedenheiten bemerkbar machen. Es ist dazu nur nötig, die Grenzflächenschicht der Lösung zu vergrössern, so dass sie nicht mehr vernachlässigt werden kann. Dieses erreicht man dadurch, dass man ein fein pulverisiertes Material (am zweckmässigsten ist Kohlepulver) in die Lösung hineintut und sie kräftig schüttelt. Jedes der ausserordentlich kleinen Kohleteilchen umgibt sich mit Flüssigkeit und es bildet sich, genau so wie oben für die Gefässwand beschrieben worden war, an der Berührungsstelle von Kohle und Flüssigkeit eine Grenzflächenschicht aus. Die Summe aller Grenzflächenschichten ist jetzt sehr gross im Vergleich zu der, welche vor Zugabe des Kohlepulvers bestand, da die einzelnen Kohleteilchen sehr klein sind. Der Erfolg besteht also darin, dass in demselben Flüssigkeitsvolum die Grenzflächenschicht in ausserordentlich hohem Maasse vergrössert wird. Um jetzt die Konzentrationsveränderung der Lösung zu messen, wird die Kohle von der Flüssigkeit durch Filtrieren (am zweckmässigsten ist Abzentrifugieren) getrennt, wobei die Kohle die Grenzflächenschicht selbstverständlich mitreisst. Vergleicht man jetzt die Konzentration der Lösung mit der, welche vor der Zugabe der Kohle festgestellt worden war, so findet man in den meisten Fällen einen bedeutenden Unterschied. Die Konzentration kann grösser oder kleiner geworden sein, je nachdem ob die Grenzflächenschicht an gelöstem Stoff verarmt ist oder ob sie reicher geworden ist. Beide Fälle sind beobachtet worden, der weitaus richtigere und gewöhnlichere ist der letztere, wobei also die Lösung eine geringere Konzentration angenommen hat. Es soll deshalb nur die Konzentrationsverringerung ganz allgemein als Adsorption bezeichnet werden. Eine Konzentrationserhöhung kann wie eine einfache Ueberlegung lehrt, nur gering sein. Es soll hier noch betont werden, dass die Adsorption nicht nur bei flüssigen Lösungen eintritt, sondern, wie es auch schon hervorgehoben wurde,

an jedem Gebilde, das mit einem anderen von grosser Oberflächenentwicklung in Berührung ist. So treten genau dieselben Erscheinungen mit allen Gesetzmässigkeiten, die weiter unten beschrieben werden, auf, wenn ein Gas mit Kohlepulver in Berührung gelangt.

Der Stoff, welcher die Konzentrationsveränderung hervorruft, wird Adsorbens genannt. Ausser Kohle sind noch viele andere fein verteilte Materialien untersucht worden, wie Kieselgur, Ton, Meerschäum, Wolle, Baumwolle, Seide, Tonerde, Hautpulver etc.

Wir wollen nun die Frage untersuchen, in welcher Beziehung die angewandte Kohlemenge zur Konzentrationsverminderung, welche durch dieselbe bewirkt wird, steht. Es bedarf dazu einer kurzen Erläuterung. Im Sinne der Phasenregel haben wir es mit zwei Phasen und einem Bestandteil zu tun. Die zwei Phasen sind Lösung in der Grenzflächenschicht und Lösung in den übrigen Teilen der Flüssigkeit; der Bestandteil ist der gelöste Stoff. Für diesen Fall sagt nun die Phasenregel aus, dass die absoluten Mengen der Phasen ganz unwesentlich sind. Wir haben es mit einem ähnlichen Fall zu tun, wie beim Gleichgewicht Wasser und Wasserdampf. Solange Wasser und Wasserdampf bei derselben Temperatur nebeneinander bestehen, hat der Wasserdampf immer denselben Druck. Ob das Volum des Dampfes gegenüber dem des Wassers gross oder klein ist, ist vollständig gleichgiltig, immer wird der Dampf einen ganz bestimmten Druck haben, der nur durch die Temperatur bedingt ist. Wir kommen also zum Resultat, dass die Kohlemenge bei der Adsorption ganz unwesentlich ist und sehen auch, dass wir die Frage anders stellen müssen, nämlich: wie ist das Konzentrationsverhältnis in der Grenzflächenschicht zu den anderen Teilen der Lösung? Jetzt ergibt sich aber eine Schwierigkeit. Man kann unmöglich die Konzentration in der Grenzflächenschicht bestimmen. Denn die Oberfläche einer bestimmten Kohlemenge ist uns ja ganz unbekannt, ausserdem kommen noch andere Komplikationen hinzu. Man hilft sich nun in folgender Weise: Die in der Grenzflächenschicht befindliche Menge des gelösten Stoffes kann unmittelbar ermittelt werden, sie ist natürlich gleich der Differenz der Konzentration vor und nach der Adsorption. Das ist also die adsorbierte Menge in der gesamten Grenzflächenschicht. Man müsste nun, um eine ähnliche Grösse wie die Konzentration ( $\frac{\text{gr.}}{\text{Lit.}}$ ) zu bekommen, für die adsorbierte Menge, letztere etwa pro Einheit der Grenzflächenschicht berechnen. Letztere ist uns nun, wie schon gesagt, nicht bekannt, und man muss einen Ausweg suchen. Diesen bietet die Annahme, dass die Oberfläche des Kohlepulvers seiner Masse (oder auch dem Gewicht) proportional sei. Diese Annahme ist durchaus zulässig, wenn man mit dem gleichen Material arbeitet. Bezieht man jetzt die adsorbierte Menge auf die Gewichtseinheit (1 gr) des Adsorbens, so haben wir eine Grösse, welche der Konzentration in der Grenzflächenschicht proportional ist. Bezeichnet man die adsorbierte Menge durch  $x$ , die zugefügte Kohlemenge durch  $m$ , so ist  $\frac{x}{m}$  der entsprechende Ausdruck dafür. Wie verhalten sich nun die verschiedenen  $\frac{x}{m}$  zu den Konzentrationen  $c$  der Lösung? Am besten lässt sich das durch eine graphische Darstellung vor Augen führen. Tragen wir die Werte für  $\frac{x}{m}$  auf der Ordinate, die für die dazu gehörige  $c$  auf die Abscisse ein, so gibt die Linie AB den Verlauf der Erscheinung wieder.



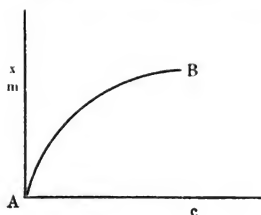


Fig. 1.

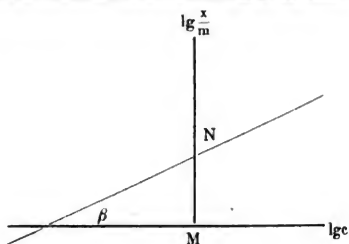


Fig. 2.

Aus der Fig. 1 sehen wir, dass das  $\frac{x}{m}$  bei kleinem  $c$  schneller wächst, als das  $c$ , während es schliesslich bei grösseren  $c$ -Werten nur noch langsam zunimmt. Sucht man nach einem mathematischen Ausdruck für diese Erscheinung, so findet man ihn in der Gleichung  $\frac{x}{m} = a c^{\frac{1}{n}}$ , wo  $a$  und  $\frac{1}{n}$  charakteristische Konstanten sind, die nur von der Natur des Adsorbens, vom Lösungsmittel und vom gelösten Stoff abhängen. Ihre Bedeutung ergibt sich, wenn die Gleichung logarithmiert wird. Wir haben dann  $\lg \frac{x}{m} = \lg a + \frac{1}{n} \lg c$ , welches die Gleichung einer geraden Linie, wie in Fig. 2 darstellt.  $\frac{1}{n}$  ist die Tangente des Winkels  $\beta$  und  $\lg a$  ist der Abstand  $MN$ . Diese logarithmierte Linie hat eine grosse praktische Bedeutung. Wenn die Resultate der Adsorptionsversuche in ein  $\lg \frac{x}{m}$  und  $\lg c$  — Diagramm eingetragen werden, so wird man immer finden, dass infolge der unvermeidlichen Versuchsfehler die Verbindungslinie aller gefundenen Punkte eine etwas von der geraden Linie abweichende Gestalt hat. Durch ein von Freundlich angegebenes Verfahren kann man jetzt die Abweichungen von der geraden Linie berechnen und auf diese Weise die theoretischen Werte für  $\frac{x}{m}$  und  $c$  finden.

(Schluss folgt.)

Extracts from      Auszüge aus anderen      Extraits  
other Journals:      Zeitschriften:      d'autres journaux:

**Ueber das Lecithin und andere Bestandteile des Eigelbes.**  
E. Tornani. (Boll. Chim. Farm. 48, 520—521; Chem. Zentralbl. 1909, II, 1149.)

Der Gehalt an Lecithin und Cholesterin ist sehr verschieden und ändert sich auch noch während des Lagerns.      Fa.

**Ueber den Nachweis von Fett oder fettem Oel neben Mineralöl oder Harzöl.** Franz Zetzsche.

(Pharm. Zentralhalle 50, 681—684; Chem. Zentralbl. 1909, II, 1278.)

In den Zollämtern wird die Prüfung in der Weise vorgenommen, dass das Oel mit festem Aetznatron erhitzt wird. Tritt alsdann beim Stehen Gelatinierung ein, so ist die Gegenwart von fettem Oel wahrscheinlich. Das unverseifte Oel wird nunmehr durch Petroläther entfernt, die Seife in Alkohol gelöst und die Lösung mit Chlorcalciumlösung versetzt; ein Niederschlag von

Kalkseife beweist einen Gehalt an fettem Oel endgültig. Verfasser weist nun darauf hin, dass die Darstellung der Kalkseife überflüssig ist und Schütteln mit 20%iger alkoholischer Natronlauge genügt, schon bei 3–5% Fett tritt innerhalb 2–3 Stunden Gallertbildung ein. Fa.

### **Die Hautfette und deren Gehalt an Cholesterin.**

L. Golodetz (Chem. Revue 16, 238–243).

Untersucht wurde das Fett der Comedonen, des Fuss- und Hand-schweisses, der Oberhaut, der Hornschicht, des Nagels, ferner Vernix Caseosa-Fett, Ohrenschmalz und Subcutisfett. Isocholesterin wurde in keinem Falle gefunden, wodurch die Liebreichsche Ansicht, dass die Haut Lanolin enthalte, widerlegt ist. Dagegen enthalten die Hautfette in wechselnden Mengen freies Cholesterin und Cholesterinester, teilweise auch Oxycholesterin. Fa.

### **Aufbewahrung und Verwendung von ausländischem Eigelb.**

Bordas (Ann. des Falsifications 2, 238–242; Chem. Centralbl. 1909, II, 1149).

Es wird vorgeschlagen, nur denaturiertes Eigelb zur Einfuhr zuzulassen und für die Denaturierung 2% rohes Campheröl vorzuschreiben. Fa.

### **Unebenheiten im Chromleder und ihre Vermeidung.**

(Ledertech. Rundschau No. 34, techn. Teil v. „Die Lederindustrie“ Jahrg. 1909.)

Bei Chromleder, das fast ausschliesslich glatt zugerichtet und mit Hochglanz versehen wird, ist die Erzielung einer gleichmässigen und völlig ebenen Narbenfläche von besonderer Wichtigkeit, da auf dem glatten, glänzenden Untergrunde jede Unebenheit deutlich sichtbar ist. Gerade bei diesem Leder ist die Gefahr sehr gross, Runzeln, Falten oder sonstige Unebenheiten in den Narben zu bekommen, die dann nicht mehr herauszubringen sind. Es kommt dies einestheils daher, weil Chromleder in den Brühen ebenso wie vegetabilisch gegerbtes Leder leicht zusammengezogen wird, sich aber nicht wie dieses auf der Tafel bequem wieder glatt stossen lässt, andernteils liegt die Ursache darin, dass sich beim Liegen des Leders auf Haufen leicht Falten und Drücke bilden und dass sich Chromleder, einmal aufgetrocknet, nicht bearbeiten bzw. glattstossen lässt.

Zur Vermeidung des Zusammenziehens des Narbens ist zunächst dafür zu sorgen, dass die Blößen im Anfang mit nicht zu starken Brühen in Berührung kommen, dass sie genügend Platz haben und fleissig bewegt werden. Ein gutes Vorbeugungsmittel besteht beim Einbadverfahren darin, dass man den Häuten oder Fellen erst einen Pickel oder eine schwache Vorgerbung mit Alann oder schwefelsaurer Tonerde gibt; die Blößen widerstehen dann der Einwirkung der starken adstringierend wirkenden Chrombrühe wesentlich besser. Beim Zweibadverfahren erreicht man dasselbe, wenn man die Blößen vor dem Einbringen in das Antichlorbad erst durch eine ganz verdünnte Lösung von Antichlor zieht und sie kurze Zeit der Einwirkung der Luft aussetzt. Eine weitere Notwendigkeit zur Vermeidung von Unebenheiten besteht darin, dass die Leder während der Zwischenarbeiten immer möglichst glatt und eben auf den Bock aufgebretet werden, da sich sonst Falten und Drücke bilden, die besonders dann schwer zu entfernen sind, wenn die Leder schon nach dem ersten Bad

diese Unebenheiten aufweisen. Ins zweite Bad gebracht, setzt die Gerbung sofort ein und die Drücke und Falten gerben fest. Da die Vermeidung dieser Unebenheiten nicht immer ganz gelingt, wird man stets gut daran tun die Leder vor dem Ueberbringen in das zweite Bad auf der Tafel gründlich auszusetzen. Die Leder sind auf dem Bock möglichst glatt und eben aufzuhängen, da hier entstehende Falten und Drücke in das Leder hineintrocknen. Dasselbe ist beim Aufhängen der Ware zum Trocknen auf den Stangen anzuraten. Selbst das nahezu trockene Leder kann durch schlechtes Aufhängen Drücke und Falten bekommen. Hier hilft man sich mit einem Kunstgriff, indem man das Leder nachdem es getrocknet ist, nach dem ersten Strecken flach auf Rahmen aufnagelt und das Fertig Trocknen auf diesen Rahmen vornimmt. Selbstverständlich muss das Leder nach dem Schwärzen resp. vor dem Aufhängen gründlich gestossen werden. Ein letzter Kunstgriff ist das Bügeln des Leders.

K. C.

### *Tanning Materials in the Dutch East Indies.*

Dr. J. Dekker. (Tijdschrift, Teysmannia. No. 8. 1909.)

Two tanning materials are exported at the present time from the Dutch East Indies, i. e. Gambier and Mangrove Cutch. It seems strange that Mangrove Bark is used as it gives to the leather an objectionable mahogany which is not appreciated by the European Tanner. The reason is that the Mangrove Forests are in abundance and easily situated for exploitation, more so than any other tanning material. It is said that Mangrove Bark has no tanning properties, but this statement is not true.

The idea of the author is not to seek for new material but to cultivate the known ones. As a rule the prices of the East Indian materials are prohibitive for a proper cultivation (except in the case of Gambier). Sometimes however trees have to be planted for instance along the roads, or for prevention of botanical diseases in cultivated areas. In these cases, it seems advisable to choose trees with fruits containing tannin, which have current market value, like divi-divi, tari pods or Bablah. Perhaps the inland Terminalias could be successfully used, as its fruit, the Myrabolans, is a tanning material of great value.

If there are no difficulties in collecting the Bark, Wattles<sup>1)</sup> (Eucalyptus or Acacia) are especially suitable for cultivation. Of this group the bark of Eucalyptus occidentalis, exported as mallet bark from Australia is the richest in tannin, (40—50%). The leaves of some of these species also contain tannin (10—18% according to Maiden) and are used in tanning with satisfactory results.

The *Ac. leucophloea* (Willd.) is found here and its bark, known as pilang bark, gives reddish coloured liquors, although possessing a light shade.

An extract is manufactured nowadays from Mimosa Bark. For Extract manufacture, the Indies offer many advantages, besides the abundance of raw material there is cheap fuel and suitable water, nearly everywhere. Perhaps the bark of the rasamala trees could be successfully used for extract manufacture.

V. G.

<sup>1)</sup> Maiden Wattles and Wattle Barks, Sydney, 1891.

No. 384.

# Collegium.

13. XI. 1909.

## Ueber die Adsorption in Lösungen.<sup>2</sup>

*The adsorption in solutions. — Sur l'adsorption dans des solutions.*

Von Dr. JOH. VON SCHROEDER, Deutsche Gerberschule in Freiberg i. S.

Bei der Redaktion eingelaufen am 21. X. 1909.

(Schluss.)

Es ist sehr bemerkenswert, dass die Gleichung  $\frac{x}{m} = a c^{\frac{1}{n}}$  durchaus derjenigen gleicht, welche die Veränderung der Oberflächenspannung einer Lösung von wechselnder Konzentration wiedergibt. Dieses darf wohl als Beweis angesehen werden, dass die Adsorption wie es hier beschrieben wurde, als eine Oberflächenerscheinung angesehen werden muss. Dafür werden sich auch noch im folgenden einige weitere Stützen ergeben.

So spricht z. B. dafür die Tatsache, dass chemisch so verschiedene Stoffe, die auf die Adsorption untersucht worden sind, sich nicht nur in

Bezug auf den Verlauf der Erscheinung, die in der Gleichung  $\frac{x}{m} = a c^{\frac{1}{n}}$  einen weitgehenden Ausdruck fand, gleichen, sondern dass auch in anderer Beziehung viel Aehnlichkeit vorhanden ist. So ist die Geschwindigkeit, mit welcher die Endkonzentration  $c$  sich einstellt, übereinstimmend bei allen Stoffen sehr gross. Es genügt meistens, die Lösung mit dem Adsorbens kräftig zu schütteln, um die Endkonzentration  $c$  zu erreichen, eine weitere ganz geringe Verminderung der Konzentration wird noch im Laufe von  $c$  10 Minuten beobachtet. Wenn bei längerem Stehen der Lösung mit dem Adsorbens die Konzentration derselben eine dauernde Abnahme zeigt, so geht man nicht fehl, wenn man diese Erscheinung einer chemischen Zersetzung des adsorbierten Stoffes zuschreibt. In allen Fällen, wo eine derartige lang andauernde Konzentrationsabnahme beobachtet wurde, ist es auch gelungen den chemischen Vorgang dabei nachzuweisen. Nur bei der Adsorption von Kolloiden, die ja für die Gerberei eine grosse Bedeutung hat, aber leider noch so wenig untersucht worden ist, scheinen Ausnahmen vorhanden zu sein, doch ist es auch hier wahrscheinlich, dass dieselben als sekundäre Vorgänge aufgefasst werden müssen.

Es ist nun sehr interessant, dass die Endkonzentration sich so rasch einstellt, gleichgiltig wie das bewirkt wird. Aus den Betrachtungen S. 381 geht ja hervor, dass es für eine gegebene Menge Lösungsmittel, gelösten Stoff und Adsorbens nur einen Zustand geben kann, also auch die Konzentration der Lösung durch diese Bedingungen festgelegt sein muss. Man kann nun denselben Zustand auf zwei verschiedenen Wegen erreichen. Wir machen z. B. mit einer gegebenen Menge Adsorbens einen Versuch, indem wir 100 ccm einer Lösung von bekanntem Gehalt zufügen. Bei einem zweiten Versuch

geben wir zu derselben Menge Adsorbens 25 ccm einer 4 mal so konzentrierten Lösung hinzu. Nach dem Adsorptionsgesetz muss im zweiten Falle die adsorbierte Menge viel grösser sein, als beim ersten Versuch. Bringen wir aber den zweiten Versuch durch Zugabe von 75 ccm Wasser auf dasselbe Volum wie den ersten, so findet man, wenn man jetzt die Konzentration der beiden Lösungen untersucht, dass dieselben gleich sind. Es muss mithin beim zweiten Versuch die adsorbierte Menge nach der Zugabe von Wasser wieder geringer geworden sein. Man sieht hieraus, dass die adsorbierte Menge von der Oberfläche der Kohle nicht fest gebunden wird, sondern dass dieselbe von den Gleichgewichtsbedingungen beeinflusst wird. Die Versuche dieser Art sind für die Adsorption überaus charakteristisch. Wie schon oben angedeutet wurde, ist auch die Geschwindigkeit, mit welcher sich die Endkonzentration bei dem Versuche einstellt, wo die Lösung verdünnt wird, ebenfalls sehr gross und diese Tatsache spricht auch für die physikalische Auffassung der Adsorption. Die hier angeführten Versuche werden als „Gleichgewichtsversuche“ bezeichnet, womit eben ausgedrückt werden soll, dass sich derselbe Zustand, gleichgiltig auf welchem Wege, einstellt.

Es würde noch zu untersuchen sein, welchen Einfluss das Adsorbens, das Lösungsmittel und die Temperatur auf die Adsorption haben. Hinsichtlich des Adsorbens ist zu bemerken, dass die Adsorption natürlich sehr von der Grösse der einzelnen Teilchen des Adsorbens abhängt. Je kleiner die einzelnen Teilchen eines und desselben Materials sind, umso stärker wird auch die Adsorption durch die gleiche Menge sein, denn in diesem Falle ist ja die Summe ihrer Oberfläche bedeutend grösser. Vergleicht man die Adsorption durch verschiedene Adsorbentien, so wird man finden, wie es auch zu erwarten ist, dass die Grösse der Adsorption sehr verschieden sein kann. Aber eine Gesetzmässigkeit kehrt immer wieder. Sie besteht in folgendem. Wenn verschiedene Stoffe von einem Adsorbens in der Reihenfolge A, B, C adsorbiert werden, wodurch gesagt sein soll, dass A stärker als B und B wieder stärker als C adsorbiert wird, so findet man diese Reihenfolge wieder, wenn man ein anderes Adsorbens benutzt. Diese oft bestätigte Tatsache erklärt sich ganz ungezwungen, wenn man annimmt, dass vor allem die Grösse der Oberfläche des Adsorbens die Adsorption bedingt, wobei aber nicht zu vergessen ist, dass auch noch einige andere Umstände in Betracht kommen, insbesondere die Forderung der Theorie, dass das Adsorbens die Oberflächenspannung der Lösung gegenüber dem reinen Lösungsmittel erniedrigen muss. Im Zusammenhang mit dieser theoretischen Forderung steht die durch viele Versuche bestätigte Tatsache, dass die Adsorption in wässriger Lösung stärker ist als die in anderen Lösungsmitteln. Denn ein gelöster Stoff erniedrigt die Oberflächenspannung von Wasser bedeutend stärker als diejenige eines anderen Lösungsmittels, wie z. B. Alkohol, Aether, Benzol u. a., wobei natürlich Lösungen von gleicher Konzentration verglichen worden sind. Der Einfluss der Temperatur auf die Adsorption liegt in dem Sinn, dass sie mit steigender Temperatur geringer wird, ebenso, wie auch die Erniedrigung der Oberflächenspannung des Lösungsmittels mit steigender Temperatur abnimmt.

Wir haben nun gesehen, dass in vielfacher Beziehung eine Aehnlichkeit zwischen den Adsorptionserscheinungen und den Eigenschaften der Oberflächenspannung einer Lösung besteht, die, kurz zusammengefasst folgende waren:

Die Adsorption sowohl als auch die Veränderungen der Oberflächenspannung einer Lösung lassen sich durch eine Gleichung von übereinstimmender Form darstellen; der Temperatureinfluss liegt in demselben Sinn in beiden Fällen. Erniedrigt ein Stoff die Oberflächenspannung des Lösungsmittels stark so wird er auch stark adsorbiert und umgekehrt. Zieht man noch in Betracht, dass die Reihenfolge, in welcher verschiedene Stoffe adsorbiert werden, vom Adsorbens unabhängig ist, so wird man wohl leicht erkennen, dass die Adsorption, wie es hier beschrieben worden ist, eine rein physikalische Erscheinung ist, die von den Eigenschaften der Grenzflächenschicht abhängig ist. Eine Erklärung als chemische Erscheinung, die im Prinzip auch möglich ist, stösst doch auf verschiedene Schwierigkeiten, die sich nicht ungezwungen deuten lassen. Sehr schwer erklärlich wäre z. B. die Tatsache, dass die vielen chemisch so verschiedenen Stoffe, deren Adsorption untersucht worden ist, alle praktisch gleich schnell adsorbiert werden, während die physikalische Theorie eine einfache Erklärung gibt, indem sie nur darauf hinzuweisen braucht, dass die endliche Oberflächenspannung einer Lösung sich sehr schnell einstellt, wenn die Konzentration der Lösung verändert wird.

Um die Gleichung  $\frac{x}{m} = a c^{\frac{1}{n}}$  durch chemische Tatsachen erklären zu können, müsste man annehmen, dass der adsorbierte Stoff im Adsorbens in etwa 2—3 Teile zerfällt. Etwas anderes lässt der Exponent  $\frac{1}{n}$ , dessen Wert für alle Stoffe um 0,6 herum liegt, nicht zu. Welche Schwierigkeiten diese Annahme bildet, leuchtet ein, wenn man in Betracht zieht, dass chemisch ganz verschiedene Stoffe im Adsorbens sich ganz gleich verhalten müssten.

Es muss aber betont werden, dass die hier beschriebenen Gesetzmässigkeiten der Adsorptionsercheinungen nur auf Stoffe von geringem Molekulargewicht angewendet werden können. Die Adsorption von Kolloiden, die ja gerade für die Gerberei von grossem Interesse ist, ist noch sehr wenig untersucht worden, aber die wenigen Untersuchungen lassen schon erkennen, dass hierbei noch andere Umstände, die von der kolloiden Natur abhängig sind, eine Rolle spielen und dass infolgedessen abweichende Erscheinungen auftreten können. Immerhin lassen diese Untersuchungen doch erkennen, dass besonders der Verlauf der Adsorption von Kolloiden dem der Kristalloide gleicht.

Zuletzt möchte ich noch auf die allgemeine Bedeutung der Adsorption hinweisen, indem ich einige Erscheinungen herausgreife, bei denen dieselbe eine Rolle spielt. Es ist bekannt, dass Kohle zum Klären schmutzig aussehender Lösungen verwandt wird. Das beruht darauf, dass die Verunreinigungen von der Kohle adsorbiert und dadurch zum grössten Teil aus der Lösung entfernt werden. Ebenso erklärt sich die Tatsache, dass man beim Anslaugen von Gerbstoff, auch wenn das gerbstoffhaltige Material ganz sorgfältig zerkleinert worden ist, die letzten Reste des Gerbstoffes nur sehr schwer entziehen kann. Das liegt daran, dass diese letzten Reste durch Adsorption festgehalten werden. Diese Tatsache widerspricht nicht der Folgerung aus den Gleichgewichtsversuchen, dass die adsorbierte Menge beim Verdünnen sich auswaschen lässt. Es kann nämlich, während die adsorbierte Menge sehr gross ist, die dazu gehörige Konzentration der Lösung ganz gering sein, sogar so gering, dass man den gelösten Stoff nicht mehr auf chemischem Wege nachweisen

kann. Es leuchtet ein, dass in diesem Falle ein praktisch vollständiges Entfernen des adsorbierten Stoffes, wenn auch theoretisch möglich, ausgeschlossen ist, denn man würde eine unendlich grosse Menge Lösungsmittel dazu gebrauchen. Der Grund, weshalb Niederschläge kolloider Natur, wie die der Metallhydroxyde, sich so schwer quantitativ auswaschen lassen, dürfte in ähnlichen Verhältnissen zu suchen sein. — Sehr interessant ist die Katalyse der Bildung und des Zerfalls von  $\text{SO}_3$  durch Platin, die durch experimentell und theoretisch gleich hervorragende Arbeiten von Bodenstein und Fink sicher als eine Erscheinung die durch die Adsorption bedingt ist, charakterisiert worden ist. Auch die Entzündung von Leuchtgas durch die Selbstzünder, sowie die von Methylalkohol bei manchen Feuerzeugen, auch bei Gegenwart von Platin, dürfte auf einer Adsorptionskatalyse beruhen.

Wenden wir uns noch zum Schluss zwei grossen Zweigen der Industrie zu, der Färberei und Gerberei. Die Aufnahme des Farbstoffes durch Wolle, Baumwolle und Seide entspricht nach den Untersuchungen von Georgievicz, Appleyard und Walker, Freundlich und Losev genau den oben beschriebenen Erscheinungen, so dass zweifellos die Adsorption beim Färben eine wichtige Rolle spielt. Ähnlich ist es mit dem Gerben, doch werden hier die Verhältnisse infolge der kolloiden Natur, sowohl des Gerbstoffes, als auch der Haut hierbei viel verwickelter. Es ist aber durch die Arbeiten von Stiasny, Herzog und Adler u. a. bekannt, dass Hautpulver verschiedene Substanzen — hauptsächlich sind Säuren untersucht worden — nach dem Adsorptionsgesetz aufnimmt. Auch bei der Aufnahme von Tannin durch Hautpulver konnte ich zeigen, dass die Verhältnisse hier ähnlich liegen wie bei der Adsorption. Insbesondere erhält man dieselbe Kurve, wie in Fig. 1 und natürlich auch die gerade Linie, wenn man die Logarithmen in das Diagramm einträgt. Ich führe hier zur Illustration zwei Tabellen an, eine für die Adsorption von Essigsäure durch Kohle, nach den Messungen von Freundlich<sup>1)</sup>, die zweite für die Aufnahme von Tannin durch Hautpulver nach meinen Untersuchungen<sup>2)</sup>.

Adsorption von Essigsäure durch Kohle				Adsorption von Tannin durch Hautpulver			
$c \left( \frac{\text{Mole}}{\text{Liter}} \right)$	$x \left( \frac{\text{Millimole}}{\text{g Kohle}} \right)$	gef.	$\frac{x}{m} \text{ (ber.)}$	$c \left( \frac{\text{gr Tannin}}{\text{Liter}} \right)$	$x \left( \frac{\text{mg Tannin}}{\text{g Hautpulv.}} \right)$	(gef.)	$\frac{x}{m} \text{ (ber.)}$
0.8817	2.48		2.47	6.59	684		689
0.2277	1.55		1.49	4.26	574		583
0.1259	1.11		1.08	1.39	388		394
0.0616	0.801		0.798	0.81	333		322
0.0181	0.467		0.474	0.52	281		281

Man sieht aus diesen Tabellen, dass in beiden Fällen das gleiche Gesetz den Verlauf der Erscheinung bedingt. Die von 1 g Adsorbens adsorbierten Mengen nehmen nicht proportional der Konzentration ab, oder bleiben etwa unabhängig von der Konzentration, sondern es entspricht einer kleineren

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. phys. Ch. 57, 385 (1907) u. Kapillarchem., Leipzig, Akad. Verlagsges. 1909.

<sup>2)</sup> Zeitschr. f. Chem. und Ind. der Kolloide, Beiheft I 1909.

Konzentration (c) der Lösung auch eine kleinere adsorbierte Menge  $\frac{x}{m}$ , aber die Veränderung der Konzentration ist viel grösser, als die der adsorbierten Menge: einer Veränderung der Essigsäurekonzentration um das rund 45 fache entspricht eine Veränderung der adsorbierten Menge nur um das c. 5 fache; ähnlich sind beim Tannin diese Zahlen 13 und 2.5. Es soll damit aber nicht gesagt sein, dass nur Adsorptionserscheinungen die Gerbung bedingen, vielmehr spielen noch eine Reihe von anderen Faktoren mit, auf die einzugehen hier nicht der Ort ist.

Extracts from      Auszüge aus anderen      Extraits  
other Journals:      Zeitschriften:      d'autres journaux:

*Zugereichtetes lohbares Spaltleder.*

(Magyar Bőripar No. 23 und No. 24. Jahrgang 1909.)

Bei diesem Leder ist es vor allen Dingen wichtig, dass die Faser eine gesunde ist, und dass die Zwischenräume zwischen denselben gut ausgefüllt sind. Auf diese Notwendigkeit muss schon bei der Vorbereitung des Rohmaterials zur Gerbung, aber auch bei der Gerbung selbst, sowie bei der Zurichtung gebührend Rücksicht genommen werden.

Das Wässern und Aeschern der Häute, die gespalten werden sollen, muss mit möglichster Schonung der Hautsubstanz vorgenommen werden, ebenso ist auch das Beizen nicht zu lange auszudehnen. Wenn das Spalten aus dem Aescher geschieht, kann man sich das Beizen vollkommen ersparen. Gründliches Auswaschen der Spalte im Walkfass unter Zufluss von frischem Wasser genügt, das Rohmaterial von dem in ihm befindlichen Kalk zu befreien. Die Gerbung kann, indem Brüchigkeit des Leders nicht zu befürchten ist, und auf helle Farbe nicht gesehen zu werden braucht, mit stärkeren Brühen, als sie bei der Herstellung ganzer Leder in Anwendung kommen, durchgeführt werden, allerdings erst dann, wenn die Angerbung richtig vollendet ist. Die stärkeren Brühen bewirken die notwendige Füllung. Als Gerbmateriale können dieselben Gerbstoffe wie bei andern Oberledern angewendet werden. Bereits gegerbte und getrocknete Spalte, die mager oder hungrig erscheinen, müssen nachgegerbt werden. Sind dieselben zu fest, so verwendet man besten Sumach oder sonst einen weich machenden Gerbstoff. Ein so starkes Auswaschen nach der Gerbung wie bei andern Leder, ist bei Spalten nicht notwendig. Im allgemeinen ist für gegerbte, lohbare Spalte ein zehn Minuten langes Auswaschen im Walkfass hinreichend. Zu dem darauffolgenden Fetten verwendet man am besten eine Schmiere, die möglichst viel festes Fett enthält, da dieses dem Leder mehr Stand und Fülle gibt und den Schnitt glatter macht, wodurch gleichzeitig ein besseres und schöneres Leder erhalten wird. Um die dickere Schmiere in dasselbe hineinzubringen, empfiehlt es sich, das Leder vor dem Fetten etwas abzulüften und dasselbe dann mit der Schmiere, die man am besten etwas anwärmt, im Walkfass zu walken. Man rechnet in der Regel auf 100 kg Ledergewicht 20–25 kg Fett, das aus einer Mischung von Talg, Dégras und Tran in gleichen Teilen mit einem kleinen Zusatz von Ceresin oder Gelbwachs bestehen kann. Hat man die Leder bis zum Eindringen der Fettmischung



gewalkt, dann nimmt man sie heraus, hängt sie kurze Zeit an die Luft und nimmt das Stossen oder Plattieren vor. Dieser Arbeit folgt, nachdem die Leder ganz trocken sind, das Blanchieren, das man am besten auf beiden Seiten vornimmt. Werden die Spalte braun gelassen, so ist die übrige Zurichtung genau wie bei den anderen braunen Oberleder, d. h. die Leder werden mit einer Seifenschmiere versehen, getrocknet, gekrispelt, mit Talkum bestreut und mit dem Stossglas überfahren. In den meisten Fällen werden lohgare Spalte gewichst. Die Wichse deckt besser als gewöhnliche Seifenschmiere, ausserdem verbirgt sie die meist etwas dunkle Farbe des Spaltleders. Eine gute Wichse erhält man, wenn man folgende Teile zusammen mischt: 5 T. Kienruss, 12 T. Leinöl, 5 T. Tran, 8 T. Talg, 2 T. Wachs, 5 T. Eisenschwärze, 2 T. Kernseife, 2—3 Ochsen gallen. Leinöl und Kienruss werden zuerst zu einem gleichmässigen Brei zusammengerieben, dann schmilzt man Talg, Tran und Wachs zusammen und setzt die Lösung dem genannten Brei langsam unter ständigem Umrühren zu, hierauf wird die Eisenschwärze und die vorher in wenig Wasser gelöste Kernseife und zuletzt die Ochsen galle in gleicher Weise zugesetzt. Das ganze wird ununterbrochen gerührt, bis es erkaltet ist. Nach dem Wichsen gibt man dem Leder den ersten Glanz, hierauf werden die Leder getrocknet und mit dem Glase gestossen. Es folgt nun der zweite Glanz, nach dessen Trocknen die Ware fertig ist.

1. Glanz. 60 g Seife und 60 g Tischlerleim werden in je  $\frac{1}{2}$  l Wasser durch Kochen gelöst, beide Lösungen zusammengeschüttet und das Ganze unter Zusatz von 15 g Gelbwachs solange weitergekocht, bis auch das letztere vergangen ist. Durch Zusatz von wasserlöslichem Nigrosin kann das Glanzmittel noch schwarz gefärbt werden.

2. Glanz.  $\frac{1}{2}$  Pfund Glacélederabfall wird in 3 Liter Wasser durch Kochen aufgelöst. Hiervon nimmt man 440 g und vermischt es mit 50 g Kernseife, 50 g Talg, 25 g Tran und 50 g Terpentinöl, lässt alles in der Wärme vergehen und rührt ebenfalls solange, bis es erkaltet ist. K. C.

### *Verfahren zur Herstellung von Kunstleder.*

No. 207385. Vereinigte Kunstseidefabriken A.-G. Kelsterbach a. M. (Zeitschrift für Chemie u. Indust. der Kolloide. Band V. Heft 3. Jahrg. 1909.)

1. Wässrige Emulsion. Feinst gepulvertes Ledermehl behandelt man etwa mit gleichen Teilen eines Oelgemisches (gleiche Teile trocknendes und nicht trocknendes Oel) unter Zusatz von etwa halb soviel öllöslichem Harz und etwa dreimal soviel Wasser 12 Stunden auf dem Dampfbad bei etwa 60° C unter Rühren solange, bis ein einheitlicher zäher, fast fadenziehender Körper entstanden ist. Man lässt die Emulsion 3 Tage kühl stehen und drückt sie dann vermittels auf etwa 40° C erwärmter Walzen eines Kalanders auf die Gewebeunterlage auf.

2. Alkoholische Emulsion. Die Behandlung erfolgt wie bei 1., doch wird nur etwa 3 Stunden im Dampfbad mit Rückflusskühler erwärmt. Das Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, dass man eine Unterlage aus Gewebe oder dergl. unter mehr oder minder starkem Druck unter Anwendung von Wärme mit einer Masse imprägniert, welche im wesentlichen aus Ledermehl, Oelen und Harzen besteht und durch Eindicken wässriger bezw. alkoholischer Emulsionen entstanden ist. K. C.

### *Vorkommnisse bei der Gerbung mit Quebrachoextrakt.*

W. Eitner. (Der Gerber, No. 842, XXXV. Jahrg., Wien, 1. Okt. 1909.)

Seitens einer Anzahl Lederfabriken waren bei dem Verfasser Klagen darüber eingegangen dass bei der Fassgerbung die Häute nicht gar werden wollten, sondern im Innern mehr oder weniger bleichig blieben. Die angestellten Nachforschungen führten zu dem Ergebnis, dass es sich hier um ein serienweises Auftreten abnormer Vorkommnisse in der Gerberei handle, als dessen Ursache die bei der eigentlichen Gerbung benutzte Extraktart vermutet wurde. Als solche wurden in diesen Fällen fester argentinischer Extrakt angegeben. Dieser Extrakt ist aber nur für die Nachbehandlung bereits fertig gegerbter Leder am richtigen Platze und erfüllt dort seinen Zweck. Diese einseitige Verwendbarkeit jenes argentinischen Extraktes ist begründet in seinen Löslichkeitsverhältnissen und auch in seiner Zusammensetzung. Die früheren auf den Markt gebrachten argentinischen Extrakte waren durchweg reine Quebrachoextrakte, die wohl als solche entsprechend viel Satz beim Auflösen gaben, aber nur wenig oder gar kein unauflösbares Pech enthielten. Man konnte diese Extrakte ganz gut für die Brühengerbung und in entsprechender Mischung, das ist mit zwei Dritteln von Eichenholz- und Kastanienholzextrakt, auch in der Fassgerbung zum Durchgerben verwenden. Als in den La Platastaaten eine grössere Anzahl von Extraktfabriken entstanden waren, die sich in den Ländern, wohin der Extrakt exportiert wurde, Konkurrenz machten, musste seitens der Fabriken die Ausbeute an Extrakt intensiver in Berechnung gezogen werden. Nachdem man aber bei der alten Weise des Auslaugens dem Holze schon alle brauchbaren Extraktivstoffe entzogen hatte, konnte bei der intensiveren Auslaugung nur mehr für den Gerber unbrauchbare Stoffe gewonnen und in den Extrakt gebracht werden, wodurch sich dessen Qualität zu seinen Ungunsten änderte. Diese Gattung Argentinierextrakt tauchte zum Gerben schlecht, nicht nur weil sie weniger wirklich gerbende Stoffe enthielt, sondern weil die grosse Menge des Satzes, welcher sich beim Abkühlen nach der heissen Auflösung abscheidet, die Aussenseiten des Leders verstopft, also zugerbt, so dass das weitere Eindringen von Gerbstoff erschwert, wenn nicht unmöglich gemacht wird. Beim Füllen von bereits mit anderweitigen Gerbstoffen durchgegerbtem Leder leisten solche Extrakte die gewünschten Dienste, da unter solchen Umständen der Satz auf mechanischem Wege in das Leder gebracht werden kann und dann in Bezug auf Festigkeit und Dicke, sowie auf das Gewichtsrendement wirksam ist. Der oben besprochene Uebelstand ist aber nicht allein auf stark satzbildenden und damit zugerbendem Extrakt älterer Type zurückzuführen, sondern er hat manchmal eine andere Ursache, welche in einer Aenderung des Charakters des Extraktes gelegen ist. Neuerdings scheint man nämlich in Argentinien die Quebrachoextrakte mit Mangrovenextrakt zu verschneiden, wahrscheinlich einerseits wegen der weiter verschärften Konkurrenz, die sich in diesem Artikel entwickelt hatte, andererseits um die bei reinen, in unpräpariertem Zustande befindlichen, Quebrachoextrakten auftretenden bedeutenden, von den Gerbern mit grossem Missvergnügen gesehenen Satzabscheidungen zu vermindern; denn Mangrovenextrakt veranlasst keine erhebliche Satzbildung. Andererseits besitzt aber Mangrove nach dem Verfasser ein sehr

geringes Vermögen für die Durchgerbung. Das Leder gerbt nicht durch und zwar bei der Fassgerbung noch mangelhafter als bei einer langsamen Gerbung, wo die Anteile des vorhandenen Quebrachogerbstoffes Zeit gewinnen durchzugreifen, und dann später der Mangrovengerbstoff an die bereits angegerbten Hautfasern nach und nach anhaftet. Ein mit verschnittenem Extrakt im Fass gegerbtes Leder hat neben der Eigenschaft des Bleichigseins noch den weiteren Nachteil, dass es sich in bereits ausgetrocknetem Zustande ganz ungenügend mit Extrakt zum Behufe der Fällung noch behandeln lässt und sehr schlechte Gewichtsrendements liefert, da die ungaren Partien des Leders das Füllmittel nicht aufnehmen. In neuerer Zeit kam dem Verfasser als argentinische Ware auch verschnittener und sulfittierter Quebrachoeextrakt vor, welcher sich noch besser, d. h. mit noch weniger Satz auflöst, als der bloss mit Mangrove verschnittene. Solcher Extrakt heisst zwar noch etwas besser durch, als die letzteren, hat aber den Uebelstand, dass er das Leder leer lässt und geringeres Rendement liefert, also denselben Mangel an sich hat, welcher auch sonst den sulfitierten Extrakten zukommt. Mit solchen Extrakten durchgegerbte Leder verlangen eine Nachbehandlung mit nicht sulfitierten Extrakten, wenn sie voll werden und Gewicht geben sollen. R. L.

### *The unknown factor in tanning.*

R. W. Griffith (J. amer. Leather Chem. Assoc. 1909. 8. 220—224).

The author suggests that the tanning industry, probably more than any other industry, owes its development to intelligent observation rather than to scientific theories. Whilst it certainly owes a great deal to chemistry, yet a series of blunders and careful observation of facts has played a more important role in bringing the industry to its present state. The present knowledge of chemistry is not yet far enough advanced to account for the attraction between various mineral salts and a high organic structure like hidesubstance. The highly complex nature of hidesubstance has made it impossible to arrive at its constitution and until its constitution is known, it will always remain as the unknown factor in tanning. The property of rendering gelatine insoluble, possessed by certain salts, cannot be expressed in a chemical equation, and the discovery of this property was due to observation rather than to theoretical deduction. Considering the above, the author urges that, until the laboratory can define the composition of hide-substance, the chemist's training ground should be in the tannery. It frequently occurs that owing to the absence of careful observation, many erroneous conclusions are arrived at in the tannery, as to the cause of certain effects, and too strict adherence to chemical rules, without considering the „unknown factor“ sufficiently, may often prevent the solution of a knotty problem. The author cites several instances illustrating the foregoing, and concludes by calling attention to the necessity of a close study of the raw material to be dealt with. S. H.

Honorary Editor, Ehren-Redakteur, Rédacteur d'honneur  
Karl Schorlemmer in Worms a. Rh.

No. 385.

# Collegium.

20. XI. 1909.

## *Program of the Sixth Annual Meeting* of the **American Leather Chemists Association.**

The Sixth Annual Meeting of the American Leather Chemists Association will be held at Washington, D. C., December 2d, 3d and 4th, 1909, convening at 9.30 A. M., Thursday, the 2d.

The following order of business will be observed:

### THURSDAY MORNING.

Presidents Address.

Report of the Secretary and Treasurer.

Committee Reports.

### THURSDAY AFTERNOON.

Address, . . . . . "English Methods of Tanning."

By Mr. F. A. Vogel.

Address, . . . . . "Extract Tannage."

By Mr. C. M. Morrison.

Address, . . . . . (Subject Deferred.)

By Mr. Oma Carr.

### FRIDAY MORNING.

Committee Reports.

### FRIDAY AFTERNOON.

Address, . . . . . "Principles of Liming."

By Mr. R. W. Griffith.

Address, . . . . . "Bleaching of Leather."

By Mr. C. M. Procter.

### SATURDAY MORNING.

Committee Reports.

Address, . . . . . "Quebracho Development."

By Mr. J. E. Stevens.

### SATURDAY AFTERNOON.

Address, "The Production of New Tanning Materials in the United States."

By Dr. W. W. Stockberger.

General Business.

The Association has selected for its Headquarters the Raleigh Hotel, corner Pennsylvania Avenue and Eleventh Street, N. W.

**H. C. Reed**, Secretary.

## I. A. L. T. C. — I. V. L. I. C. — A. I. C. I. C.

## Meeting of the British Section.

A meeting of the British Section was held at the Leathersellers' Technical College on Friday November 5th. Professor Procter, presided. The following members and Associates were present:

Messrs. Procter, J. G. Parker, Walker, Evans, Jackson, Van Gyn, Arnold Seymour-Jones, Panniker, Gates, S. M. Campbell, Bateson, Blockey, O'Brien, K. Campbell, Brunwell, Blyth, Hutchings, Stiasny, Wood, Alfred Seymour-Jones, Lamb, Gate, Turnbull, Davies, Hough, Geering, Carter, Bennett. Mr. Charles Monnet, from the French Section.

Messrs. Donald Seymour-Jones, E. A. Murphy, Boase, Sen and John. E. Blockey, were present as guests.

The following officers were elected for the year 1910. President-Joseph T. Wood, Vice President-Dr. Stiasny, Hon. Treasurer-M. A. R. Panniker, Hon. Secretary-Dr. J. Gordon Parker. The above, together with the Ex-President, form the Executive Committee of the British Section.

Mr. Alfred Seymour-Jones then referred to the work of the commission on the preservation of hides and skins and stated that considerable progress had been made and that already several of the Government Departments both in this country and in the Colonies, were evincing interest in the matter. A deputation of tanners, Fellmongers, Hide and Skin Markets and others were to wait upon the prominent officials of the British Government in the course of a few weeks. Messrs. Panniker, Procter and Parker were appointed to represent the I. A. L. T. C.

Professor Procter then contributed very interesting details with regard to the detection of sulphite cellulose liquors in extracts and described the exact working of the aniline test. This brought up a general discussion and Dr. Stiasny reported that a mixture of Oak in Chestnut could easily be detected. The question of admixtures in extracts was then dealt with and Messrs. Turnbull, Stiasny, Procter, Davies and others took part in the discussion. It was pointed out that it was difficult to detect the presence of Quebracho in mixtures, Myrabolans could be detected with certainty by means of the formaldehyde reaction. It was realised that the work done on this subject required standardising and collecting together of the various methods thoroughly tested out. Dr. Parker undertook to act as Referee on this matter and begged his colleagues to assist him as far as possible so that he might be able to report fully to the Paris Conference.

The question of the adulteration of Gambier was discussed, one member stating that he had recently received a sample of Gambier with over 20% of mineral ash. It was pointed out that the present method of selling Gambier was iniquitous and that under the terms of sale it was impossible to get any satisfaction from the sellers if the delivery was bad. It was decided to write to the United Tanners Federation of Great Britain asking them to take steps to alter the present unsatisfactory conditions of Gambier Sales.

In the afternoon, Dr. Stiasny communicated a preliminary notice of some work he and Dr. Neuner had carried out in connection with the diffusion of various tannins through parchment. Some extremely interesting figures were given shewing the effect of the concentration of the liquors, the treatment of extracts with sulphites and blood, and the presence of non tannins. The authors also proving that the older the liquors the less their power of diffusion or absorption by pelt, but sharp fresh liquors diffused quicker than old ones. The paper was the result of two years careful experimental work done by Dr. Neuner and Dr. Stiasny promised to have the results published at an early date.

Mr. J. T. Wood also gave some results on the technical control of Lime Yard Liquors in Light Leather Tanneries and shewed that a very large quantity of pelt substance was frequently lost by the use of stale limes and that this subject required more careful technical control.

Mr. M. C. Lamb communicated some figures shewing the influence of temperature and the effects of standing on the colour measurement of Sumac Extracts and emphasised the fact that Sumac Extracts and Sumacs must be analysed and the colour measurement taken immediately after solution, otherwise they are liable to change to a very great extent.

Professor Procter reported some details with regard to experiments made by his Assistant, Mr. Hirst with various kinds of basins for tanning analyses and stated that silver and porcelain basins gave the most satisfactory results; the only difference being one of time in evaporation. Sharp angles between sides and bottom were very objectionable, both as regards time of drying and ease of cleaning. Mr. Hough reported that for some time he had used glass basins and previously thought that they were superior to porcelain, but was now prepared to condemn them.

This closed the Agenda. Dr. Parker then congratulated Dr. Stiasny on behalf of the British Section on his appointment at Leeds; he trusted that Dr. Stiasny would have as successful a career in future in England as he had had in Austria in the past and hoped that Dr. Stiasny would not feel strange in England, but that he had come among friends and colleagues who would welcome as one of themselves, one who was working in the interests of the science of the great leather trade. Dr Stiasny suitably replied.

It was decided to hold the next meeting in Nottingham during the month of February 1910.

A vote of thanks to the retiring officers closed the proceedings, after which the members of the Section made a careful inspection of the new Leathersellers Technical College, the Laboratories and workshops being visited in turn, finishing up in the Tan Yard.

---

<b>Extracts from</b>	<b>Auszüge aus anderen</b>	<b>Extraits</b>
<b>other Journals:</b>	<b>Zeitschriften:</b>	<b>d'autres journaux:</b>

***Ueber eine Methode zur Ermittlung der Versetzungszahl dunkler Fette.*** (Pharmaz. Zentralhalle No. 29, Jahrgang 1909.)

Bei Ausfällung von wässerigen oder auch alkoholischen Seifenlösungen mittels Metallsalzen werden die teerigen und färbenden Stoffe immer mit

niedergeschlagen, sodass die wässerige oder alkoholische Flüssigkeit selbst klar oder hell erscheint. Verwendet man nun zum Niederschlagen ein solches Metallsalz, dessen Hydrat in Wasser oder verd. Alkohol genügend löslich ist, wie Baryt oder Strontian, so ist wohl der Weg gegeben, auf einfache titrimetrische Methode unter Verwendung von Phenolphthalein als Indikator die Verseifungszahl auch dunkler Fette und Öle zu bestimmen, um daraus unter Zugrundelegung einer mittleren Verseifungszahl von etwa 200 vollkommen befriedigende Resultate für die Menge des „Verseifbaren“ durch Rechnung zu ermitteln.

Nach C. Stiepel (d. Chem. Rev. u. d. Fett- und Harzindustrie 1909, 173) werden zur Ausführung der Bestimmung 5 g Fett oder Öl in einen Kolben von etwa 600 ccm Inhalt gebracht, alsdann die alkoholische Lauge zugegeben und unter Rückfluss bis zur Verseifung etwa 20' gekocht. Alsdann gibt man in den Kolben aus einem Messzylinder die gleiche Anzahl an ccm der  $\frac{1}{2}$  Normal-Chlorbaryumlösung, wie für die Verseifung an alkoholischem Kali verwendet wurden, schüttelt kräftig um und setzt noch etwa 300—400 ccm gut ausgekochtes, destilliertes Wasser hinzu. Darauf erwärmt man wieder unter Luftabschluss durch Aufsetzen des Rückflussrohres etwa 30 Minuten. Gefällt wird durch diesen Prozess eine Baryumseife nebst den indifferenten teerigen und färbenden Bestandteilen; zudem findet eine Umsetzung des noch überschüssig vorhandenen Aetzkalis in Chlorid statt unter anderseitiger Bildung von Aetzbaryt in äquivalenten Mengen, die sich in der wässerigen Lösung befinden. In den meisten Fällen kann nun die im Kolben befindliche Masse direkt nach Zusatz von Phenolphthalein als Indikator mit  $\frac{1}{2}$  Normal Säure bis zum Neutralpunkt zurück titriert werden. Sollte in Einzelfällen vermutet werden, dass die Art der flockigen, gefärbten Abscheidungen das Erkennen des Farbenumschlages doch erschweren würde, so verfährt man wie folgt:

Nach dem Zusatze der etwa 300 ccm Wasser und dem Erwärmen füllt man den Kolben bis ungefähr zur Marke 600 mit dest. Wasser weiter an, verschliesst mit einem Stopfen und lässt in einem Wasserbad auf Zimmertemperatur abkühlen. Alsdann füllt man genau bis zur Marke 600 auf, verschliesst den Kolben wieder und schüttelt wiederholt kräftig durch. Nach 30' Ruhe filtriert man durch ein Leinentuchfilter einen gewissen Teil möglichst schnell ab und titriert diesen nach Zusatz von Phenolphthaleinlösung mit  $\frac{1}{2}$  Normal-Säure.

K. C.

### *Schwarzfärben von Glacéleder.*

W. Eitner. (Der Gerber, No. 841, XXXV. Jahrg. Wien, 15. Sept. 1909.)

Nach Beschreibung der dem Färben vorausgehenden, vorbereitenden Operationen bespricht Verfasser die Schwarzfärberei selbst nach älterer und moderner Methode. Bei beiden Arten der Schwarzfärberei sind drei übliche Abschnitte und zwar das Grundieren, die Farbbereitung und das Abdunkeln nach wie vor vorhanden und zu beobachten.

Nach der älteren Methode besteht die Grundierbeize aus altem Urin mit einem Sodazusatz, der sich nach der Beschaffenheit der Felle richtet. Haben die Felle Neigung zum Durchschlagen, so kann der Sodazusatz verstärkt werden. Neben der Soda, welche hauptsächlich zum Anschärfen des Urins

dient, wird in der Regel 1% Bichromat in der Urinbrühe aufgelöst. Für aussergewöhnlich harte, grobnarbige Felle wurde früher folgende Beize mit Erfolg angewendet: In zwei Liter Wasser wurden 250 Gramm Marseillerseife kochend gelöst. Nach dem Erkalten der Seifenlösung werden in dieselbe 4 Eidotter eingebracht und darin gut verrührt, und dann noch  $\frac{1}{2}$ % Bichromat, welches man in Lösung gebracht hat, zugegossen.

Die Bereitung der Farbbrühe ist folgende: In 150 Liter Wasser, welchem 50 Liter alten Urins zugesetzt wurden, werden 6 kg Blauholz, 2,5 kg Cubagelholz, 1 kg Fisetholz und 1 kg Quersitron ausgekocht. Gegen Ende des Kochens werden 150 Gramm Laugensalz (kohlen-saures Ammoniak) zugesetzt. Das bei dem Zusatz des letzteren Salzes entstehende Aufwallen, welches leicht zum Ueberlaufen der Farbbrühe führen kann, ist durch kräftiges Umrühren zu mässigen. Die Farbholzabkochung wird von dem Holz abgegossen und erkalten gelassen. Es bildet sich hier ein starker Bodensatz, von welchem die klare Brühe für den Gebrauch abgezogen werden muss. Diese Abkochung hält sich zwei bis drei Wochen lang.

Als Abdunkler wurde früher nur Eisenvitriol in 1 prozentiger Lösung, welcher nur geringe Menge Weinstein (für 1 kg Eisenvitriol 10 Gramm Weinstein) zugesetzt wurde, hie und da auch Salzburger Vitriol, benutzt.

Bei der modernen Lederschwarzfärberei wird das Leder in einem auf 28° Re. angewärmten Wasser ausbrochiert und zwar so weit, bis es vollständig erweicht ist. Das Wasser muss, wenn es hart ist, vor seiner Verwendung zum Brochieren gekocht oder auf chemischem Wege durch Zusatz von Soda und Kalk weich gemacht werden.

Für das Grundieren werden folgende zwei Lösungen bereitet:

Lösung A. In 100 Teilen Wasser werden vier Teile Chromalaun aufgelöst und dieser Lösung 0,4 Teile Schlemmkreide zugesetzt und gerührt. Es bildet sich hierbei normal basisches Chromsulfat und Gyps, welcher sich beim Stehen zu Boden setzt, und von welchem Niederschlag die klare Lösung abzuziehen ist.

Lösung B. In 100 Teilen Wasser werden 2 Teile Bichromat zur Lösung gebracht. Diese Grundierlösungen können neben Schwarz in verschiedenen Mischungsverhältnissen auch für andere Farben gut verwendet werden. Für Schwarz wird zum Grundieren eine Mischung zu gleichen Teilen von den Lösungen A und B gemacht. Diese Mischung ist eine Chromverbindung, das Chromdioxid, welche als Untergrund von Farben vorzüglich wirkt und welche auch das Durchschlagen total verhindert.

Mit dieser Grundiermischung werden zwei Striche gegeben, dann wird das Fell leicht ausgestrichen und darauf mit einer  $\frac{1}{4}$  prozentigen Lösung von kohlen-saurem Ammoniak nachgrundiert.

Nun folgt das eigentliche Färben mit folgender Farbbrühe. Zwei Teile Blauholzextrakt (Hämatine Christall Renner) in 100 Teilen Wasser gelöst, dann zwei Teile Chromlederschwarz S. A. T. aus der Anilinfabrik in Basel in 100 Teilen Wasser gelöst. Von der Blauholzextraktlösung werden 60 Teile mit 40 Teilen der Farblösung gemischt und damit zwei Striche gegeben.

Der nun folgende Abdunkler oder Ueberstrich besteht aus einer Mischung zu gleichen Teilen von einer 1 prozentigen Lösung von Eisenaun und einer



1 prozentigen Lösung von Titankaliumoxalat (im Handel Titansalz). Mit den genannten Materialien erhält man ein tiefes Schwarz mit ganz reiner Fleischseite.

Für das Ablüftern diene folgende Mischung. In 4 Liter siedenden Wassers werden 40 Gramm arabisches Gummi und  $\frac{1}{4}$  Kilo Marseillerseife aufgelöst, dann während des Kochens  $\frac{1}{4}$  Kilo Stearin zugefügt, gerührt und dabei auskühlen gelassen. Nachdem dies geschehen ist, wird in die Paste, welche sich gebildet hat, noch 1 Liter Olivenöl eingerührt. Mit diesem Lüster werden die Felle angestrichen und, nachdem derselbe eingezogen ist, auf der Plüschwalze gegläntzt.

R. L.

### ***Ausschlagen der Chrom- und anderen Leder.***

(Der Gerber, No. 843, XXXV. Jahrg., Wien, 15. Okt. 1909.)

Für das Ausschlagen der Leder sind zwei Momente erforderlich: erstens das Vorhandensein einer Substanz, welche ausschlagen kann, und zweitens müssen Umstände vorhanden sein, welche das Ausschlagen dieser Substanz veranlassen und fördern.

Bei den Chromledern haben wir für zweierlei Ausschläge die Möglichkeit ihres Auftretens, und zwar entweder den Fettausschlag oder den Salzausschlag oder aber beide vereint. Bei lohgarem Oberleder kommen nur Fettausschläge vor.

Die Fettausschläge können folgende Grundlagen haben:

1. Natürliches in das Hautgewebe eingewachsenes Fett. Da das Naturfett in der Regel an besonderen Hautstellen angehäuft ist, so tritt der Ausschlag an diesen Stellen dann mit besonderer Intensität auf.

2. Eingebrauntes Fett, welches auf der Fleischseite beim Abziehen der Haut zurückgelassen wurde. Wenn die Trocknung der Felle bei Sonnenhitze in heissen Ländern vorgenommen wird, schmilzt dieses Fett und zieht an Stelle des verdampften Wassers in gleicher Weise wie bei der Tafelschmiere in das Hautgewebe ein und kann bis zur Narbenseite vordringen.

3. Stearin- oder Palmitinreichere Fette, welche beim Schmieren oder beim Lickern verwendet werden, sind am häufigsten das Material für den Ausschlag. Unter diesen sind solche vorhanden, welche grössere Neigung zum Ausschlagen bekunden als andere. Der in dieser Beziehung empfindlichste Fettstoff ist das Klauen- und das Knochenöl und deren Imitationen z. B. das Lardöl. Zusätze von Mineralöl zu den echten und imitierten Knochenölen vermindern deren Ausschlagsfähigkeit.

Eine weitere Quelle für das Ausschlagen der festen Fettsäuren können die Seifen, welche bei Bereitung des Lickers benützt werden, sein. Die zuverlässigen Lickerseifen, auch in Bezug auf das Ausschlagen, sind jene, welche aus Ricinusöl bereitet sind, da dieses Öl keine oder nur Spuren von festen Fettsäuren enthält.

4. Neben den Fettstoffen, welche ausschlagen, sind auch noch Salze zu den Ausschlagquellen zu zählen. Diese können sowohl von der Gerbung als auch aus dem Licker herrühren. In der Regel ist es Natronsulfat, manchmal auch Kalisulfat, welche als Salze in dem Leder zurückbleiben und nach dem Trocknen auskristallisieren. Wenn mit Borax neutralisiert wird, so

kann in dem Leder noch Säure zurückbleiben, die dann mit den Alkalien der Seifen des Lickers obige Salze bilden. Da nach der Gerbung die Leder in der Regel gut gewaschen werden, so ist der Salzausschlag zumeist auf die letztere Ursache zurückzuführen.

Von den Veranlassungen zum Ausschlagen ist die am häufigsten vorkommende die Feuchtigkeit, sei diese nun vom ungenügenden Austrocknen oder vom Lagern der Leder in feuchten Lokalen hervorgerufen.

Oft genügt schon die Feuchtigkeit allein, um feste Fette zum Ausschlagen zu reizen, oft tritt aber noch eine zweite Anregung hierfür dazu. In dem, wenn auch nur mässig, Feuchtigkeit enthaltenden Ledergewebe tritt eine Vegetation von Mikroorganismen mit einer Schimmelbildung ein, wofür chromgegerbte Leder mindestens einen ebenso günstigen Nährboden bilden, wie Lohgarleder. Mit dem Lebendigwerden von Organismen im Leder erfolgt auch eine mächtige Anregung auf die ausschlagfähigen Fette zur Bewegung nach aussen, respektive zur Krystallisation. Dass bei stärkerer Fettung mit Lickern und Schmierern, welche viel feste Fettstoffe enthalten, leichter und stärker der Ausschlag erfolgen kann, liegt nahe. Bei lohgarern Ledern wirken Metallsalze als Ausschlagereger. Es ist bekannt, dass mit Eisenschwärze behandelte Leder viel leichter ausschlagen, als naturfarbige. Auch die in der Zurichterei verwendeten Blutglänze können Ausschlag erregen, wenn das Blut bereits angestunken war. Bei Chromleder kann auch das Glycerin, welches zuweilen zum Abölen der Narbe nach dem Lickern benutzt wird, ein nachheriges Ausschlagen verursachen.

Eine ganz bedeutende Förderung, sowohl der Fett- als aber ganz besonders der Salzausschläge, ist eine in den Vorarbeiten, und zwar Weiche, Mistbeizen, angegriffene Narbe. Aus diesen gelockerten, also geöffneten Narben können die Krystalle viel leichter heraustreten, wie aus gesundem, daher geschlossenem Narbengewebe, man findet daher oft den Ausschlag nur an den angegriffenen Narbenstellen in Form von wolkigen Flecken. R. L.

### *Lactic acid in America.*

W. H. McLauchlan., (J. Amer. Leather Chem. Assoc. 1909. 4. 236—241).

The author describes the preparation of lactic acid in the laboratory, as follows. 400 grams of glucose are dissolved in about 1200 c. c. of hot water, and to the hot solution, 170 grams of whiting is added and also 20 grams of malt which has previously been boiled in 100 c. c. of water. The whole is simmered for  $\frac{1}{2}$  hour and then cooled to 60—70° C., well stirred and poured into a bottle with a capacity of 2  $\frac{1}{2}$  litres. The bottle is stoppered with a wad of cotton wool and placed in an incubator at a temperature of 45° C. After this sterilising process the liquor is ready to be inoculated with a lactic acid ferment. The pure culture can be prepared by first sterilising milk in a series of testtubes. The first tube is inoculated with a drop of sour milk, and a day later number 2 tube is started from number 1, a day later still, number 3 from number 2, and so on till the 7<sup>th</sup> tube is supposed to contain a pure culture. Either sour milk or casein may be used to start the fermentation, on an experimental scale — using only a few grains, and 5 or 6 hours after inoculating, fermentation will be noticed by

the evolution of carbon dioxide when the bottle is shaken which should take place every 6 hours. Samples of the liquor are taken daily and examined for calcium in solution which indicates the progress of the fermentation and the formation of calcium lactate. At the end of a week if the remaining sugar is under 0.4 per cent the fermentation may be considered complete. The calcium lactate solution is treated with sulphuric acid — sufficient to precipitate all the calcium as calcium sulphate, which is then removed by filtration. The liquor is concentrated by evaporation, when more calcium sulphate separates out, which is also removed by filtering. The final liquor should amount to about 1 litre of 25 per cent lactic acid which can be decolourised by animal charcoal. These details of preparation are given, because the method for manufacturing lactic acid on a commercial scale is identical in principle with the method for preparing it in the laboratory. The author summarises the processes under 5 heads, namely: — (1) Preparing solution for fermentation, (2) Fermenting, (3) Decomposing the calcium lactate, (4) Filtering out the calcium sulphate, (5) Concentration, and further proceeds to discuss the details of commercial manufacture and outlines the apparatus required.

S. H.

#### *The influence of extracts on tanning methods.*

S. C. Hemie. (J. Amer. Leather Chem. Assoc. 1909. 4. 260—3.)

The author states that the last 12 years have witnessed a decided change in the list of vegetable tanning materials, and during this period the use of extracts of all kinds in America has developed to a wonderful degree. Alongside with the introduction of extracts, has grown the use of such things as mangrove bark, myrabolans and valonia and very frequently the influence of colour and leather-making properties of each material were the only influences expected, whereas the possible influences upon the methods of manufacture were not anticipated to the extent of changing methods until such changes became imperative. The change in the ratio of tannins to nontannins in the liquors of tanneries using extracts was quite overlooked, and even now is often unsuspected as being a factor responsible for various troubles. The introduction of tanning extracts made from materials rich in tannin caused a great change in liquor conditions, dependent upon the percentage of new tanning material used in the liquor. That tanning by these liquors, so rich in tannin, could not be carried out in the same methods in use, with ordinary bark liquors, was slowly recognised, and the changed conditions asserted themselves in many ways. The leather was not so plump, it tanned quickly and in many instances was hard, and by the use of extracts and the adherence to bark liquor methods, the natural acids desirable for plumping began to decrease, and a slower tanning liquor was more desirable than ever. Certain inorganic compounds used for clarification of extracts have their influences upon leather, as certain very soluble salts have a softening effect and tend to retard plumpness. The author concludes by pointing out that tanning extracts have come to stay and that tanning methods must be adjusted to these new agents, and suggests that the quality of leather may be just as high by the use of extracts as by the use of the native barks.

S. H.

Honorary Editor, Ehren-Redakteur, Rédacteur d'honneur  
Karl Schorlemmer in Worms a. Rh.

No. 386.

# Collegium.

27. XI. 1909.

## Nachweis von Chloridspuren in der Gelatine.<sup>1)</sup>

*Detection of traces of chloride in gelatin. — Recherche de traces de chlorures dans la gélatine.*

Von Dr. LÜPPO-CRAMER.

(Wissenschaftliches Laboratorium der D. C. Schleussner-Aktiengesellschaft in Frankfurt a. M.)

Die Gelatinesorten des Handels, auch die für photographische Zwecke u. a. mit besonderer Sorgfalt hergestellten Marken, enthalten von ihrer Herstellung her fast stets mehr oder weniger grosse Mengen von Chlorid in Form von  $\text{CaCl}_2$ . Für die Herstellung der gewöhnlichen photographischen Präparate und die meisten andern Zwecke werden kleine Mengen von Chlorsalzen zwar wohl kaum schaden, doch können sie für wissenschaftliche Versuche, z. B. auch zur Herstellung von Lippmann-Emulsionen, bei denen man möglichst mit genau äquivalenten Mengen von Silbernitrat und Haloidsalz arbeitet, immerhin von Bedeutung sein.

Sucht man nun einen Chloridgehalt der Gelatine durch Zusatz von Silberlösung zur Gelatinelösung nachzuweisen, so versagt diese Probe, sobald es sich um kleine Mengen von Chloriden handelt. Es bildet sich in dem starken Schutzkolloid eben kolloides Chlorsilber in so ausserordentlich feiner Solform, dass keinerlei sichtbare Trübung auftritt.

Auf eine sehr einfache Weise kann man aber die geringsten Spuren von Chlor in der Gelatine nachweisen, indem man nämlich etwas Gelatinelösung (10 Proz.) auf einer Glasplatte erstarren lässt und dann Tropfen von Silbernitrat (10 Proz.) auf die Platte bringt, in derselben Weise also, wie es R. Ed. Liesegang in seinen grundlegenden Untersuchungen: „Reaktionen in Gallerten“<sup>2)</sup> beschrieben hat. Der Silbertropfen bewirkt bei Anwesenheit von geringen Chloridmengen in der Gelatine zunächst keinerlei Trübung. Nach mehr oder weniger langer Zeit bildet sich jedoch ausserhalb des Tropfens ein zuerst opalisierender und nach und nach immer trüber werdender Kreis, der in einigen Stunden je nach der Grösse des Tropfens und dem Chloridgehalt der Gelatine einen Durchmesser bis zu 1 und 2 cm erreicht. Noch bei einem Chlornatriumgehalt von 0,001 Proz., bezogen auf die trockene Gelatine, werden die Chlorsilberkreise ausserhalb des Tropfens ganz opak weiss. Durch Vergleich einer gewöhnlichen Gelatine mit einer durch gründliches Auswaschen gereinigten, der man steigende Mengen von Chlorid zusetzt, kann man sich leicht ein Bild davon machen, wie ausserordentlich fein jene Gallertreaktion ist.

<sup>1)</sup> Aus der Zeitschrift für Chemie und Industrie der Kolloide, Bd. V, Heft 5, November 1909.

<sup>2)</sup> R. Ed. Liesegang, Reaktionen in Gallerten (Düsseldorf 1898).

Es war nun von besonderem Interesse, festzustellen, warum die Gelatine unterhalb des Silbertropfens ungetrübt bleibt, während sich anscheinend nur in dem Kreise ausserhalb des Tropfens Chlorsilber bildet. Die Lösung dieser Frage ergibt sich, wenn man die Gallertplatten nach stattgehabter Diffusion der Silberlösung dem Tageslicht aussetzt. Die weissen Ringe werden dann nach und nach graublau, die farblosen Stellen unter dem Silbertropfen rotgelb, was in Analogie mit andern photographischen Erscheinungen beweist, dass unter dem Tropfen zwar auch Chlorsilber sich befindet, dass dieses aber in ausserordentlich viel feiner verteilter Form vorhanden ist. Nun hat Liesegang a. a. O. gezeigt, dass bei jenen Gallertreaktionen die Salze wandern. Andererseits konstatierte der Verfasser <sup>1)</sup> bei seinen Untersuchungen über die Reifung photographischer Emulsionen, dass das Korn der Silberhaloide zwar nicht durch überschüssiges Silbernitrat, wohl aber durch Haloidsalze „gereift“, d. h. vergrößert wird. Die Fragestellung bei dem beschriebenen Phänomen ist also nicht: „Warum bleibt die Stelle unter dem Tropfen klar?“, sondern das zunächst Auffällige liegt darin, dass das innerhalb der Gallerte sich bildende kolloide Chlorsilber nur ausserhalb des Tropfens eine so rasche Reifung erfährt. Hier wandert eben von aussen sukzessive Chlorid nach, das das ursprünglich kolloide  $\text{AgCl}$  reift, während unter dem Silbernitratropfen hierzu keine Gelegenheit ist, da hier stets Silbersalz im Ueberschuss bleibt.

Die von Liesegang beschriebene Wanderung des Chlorides nach dem Silbertropfen zu zeigte sich auch bei meinen Versuchen recht deutlich. Zwischen je zwei Silbertropfen bildet sich nämlich stets ein vollständig chlorfreier Hof, der beim Anlaufen des Chlorsilbers im Lichte völlig ungefärbt blieb.

Die Methode, chemische Reaktionen innerhalb einer erstarrten Gallerte anzustellen, ist einer sehr allgemeinen Anwendung fähig und besonders für das Studium des photographischen Reifungsprozesses <sup>2)</sup> sehr fruchtbar. Die oben beim Chlorsilber beschriebene Reifung durch das nachdiffundierende Salz zeigt sich u. a. auch sehr instruktiv bei der Bildung von Quecksilberjodid innerhalb der Gelatine. Setzt man Tropfen einer vierprozentigen Sublimatlösung auf eine Gallerte, die 0,01 Proz. Jodkalium enthält, so bilden sich zuerst Ringe von gelblichweissem Quecksilberjodid, das mit zunehmender Reifung in die rote Form übergeht, wie ich dies bei Emulsionen schon vor Jahren <sup>3)</sup> beschrieb.

### Eine Farbreaktion der Gelatine.) 097749

*A color-reaction of the gelatin. — Une réaction à couleur de la gélatine.*

Von R. E. LIESEGANG.

Eine Mischung von Kupferchlorid- und überschüssiger Trikaliumphosphatlösung gibt den bekannten weisslichgrünen Niederschlag von Kupferphosphat.

<sup>1)</sup> Lüpke-Cramer, Photogr. Probleme (Halle 1907), S. 23.

<sup>2)</sup> Vergl. auch Lüpke-Cramer, Photogr. Korresp. 1906, S. 485.

<sup>3)</sup> Lüpke-Cramer, Eder's Jahrb. f. Phot. 1903, S. 30; Photogr. Korresp. 1903, S. 719.

<sup>4)</sup> Aus der Zeitschrift für Chemie und Industrie der Kolloide, Bd. V, Heft 5, November 1909.

Lässt man Diffusionsströme von z. B. 40prozentiger Trikaliumphosphatlösung und 10prozentiger Kupferchloridlösung in einer Gelatinegallertschicht sich treffen, so entsteht nicht der grüne Niederschlag, sondern eine tiefe veilchenfarbene Färbung ohne Trübung. Ebenso wenn eine starke Phosphatlösung in eine Gallertschicht mit nicht zu hohem Kupfergehalt eindringt.

Einer Mischung von 14 ccm 40prozentiger Trikaliumphosphat- und 1 ccm 10prozentiger Kupferchloridlösung wurden 20 g einer 10prozentigen Gelatinegallerte in Brocken zugesetzt. Am nächsten Tag war die Gallerte und die Flüssigkeit stark violett gefärbt. Der grüne Niederschlag verminderte sich allmählich.

Gibt man Gelatine in wässriger Lösung hinzu, so tritt infolge der entwässernden Wirkung der starken Trikaliumphosphatlösung eine Fällung der Gelatine ein. Die Farbreaktion ist die gleiche.

### Further Observations on Looseness and other Sheep Skin Faults.<sup>1)</sup>

*Weitere Bemerkungen über das „Loseseln“ und andere Fehler bei Schaffellen.*

*Autre remarque sur l'inadhérence de la fleur du mouton.*

BY ALFRED SEYMOUR-JONES.

#### SHEEP FEEDING AND PELT CHANGES.

During the past year I have published in two papers the results of a prolonged investigation into certain sheep skin defects, which have been widely re-published in many journals of countries, and I refer my readers to: —

„Observations on the Effect of Artificial Foodstuffs upon Hides and Skins“<sup>2)</sup>; and „An Explanation of the Causes which Conduce to Looseness or Slackness in Sheep Skins.“<sup>3)</sup> In a measure this paper may be treated as supplementary to those two, and in the interests of all it is to be hoped that it will be carefully studied and acted upon by those affected, viz., the butchers, the hide and skin markets, the fellmongers, and sheep skin tanners.

It would be useless for any of us to ask the sheep breeders to change their methods—they have to meet changed conditions, and like the rest of us speed up by making a more rapid turnover.

What are these changed methods? They are crossbreeding and forced feeding, resulting in an earlier kill. These points are serious, because the stock-raiser's desire is to attain the maximum of weight in meat and wool in the shortest possible time; this he does at the expense of the skin, and without any consideration of the results to the pelt, because, for him, the skin possesses no value. The sheep is the only domestic animal yielding an additional

<sup>1)</sup> Reprinted from the Leather Trades' Review, 1909, No. 1230 & 1234, 18. October & 10. November.

<sup>2)</sup> Collegium 1909, pg. 29.

<sup>3)</sup> Collegium 1909, pg. 238.

commodity besides meat and pelt, viz., the wool. If the skin ever became of value to the sheep-raiser he would experience considerable difficulty in catering for satisfactory conditions, which would apply equally to meat, skin and wool; therefore, we may dismiss at once the thought or hope of ever seeking remedies for our common troubles from that source, but it is necessary to realise the great importance of recognising the value of all and any changes which have, or are, taking place in agricultural pursuits, because those changes bring about other changes, and unless observed, recognised, and met by applying in turn changes or remedies troubles are sure to follow.

#### EFFECT OF FORCED FEEDING.

As the outcome of forced feeding, we have premature slaughter. These two facts must be considered together. Forced feeding produces in lambs increased bulk of meat and wool; the meat is not so matured or full of flavour as would be the case had the lamb been fed under natural conditions, but for the sheep seller it has an earlier marketable weight. I am not aware that the wool shows any deterioration, but the skin medium out of which it grows suffers constitutionally more than the meat. It serves as a cover, or protection, for the meat, and a basis for the wool roots. So great, however, is the strain placed upon the skin to secrete the necessary materials to make the wool, that the formation of fibrous gelatine is largely impeded; consequently, we get a skin in which the interfibrillary gelatinous tissue is unformed, and not set firm at the time of slaughter. This in former years varied on the average from 14 months to two years, but is to-day reduced to an average of 10 months, at the same time producing the same weight of meat and wool. This unformed gelatinous tissue is a splendid medium wherein the putrefactive organisms operate, and increase their species at an alarming rate immediately the death of the animal takes place, and here comes in the first danger to which preventative measures should be applied to the wool skins.

Putrefactive organisms cease to operate when they are deprived of moisture. It is not always wise or desirable to dry out wool skin, but common-sense tells us that the first act after slaughter should be to cool the skin by exposing its flesh out to the air in and on a dry place. When it is cooled and the surface moisture has largely disappeared, perfectly clean and fresh salt should be sprinkled over the flesh, and rubbed in before folding the skin together. In this manner, provided the wool is dry, the putrefactive action will be arrested for any sufficient period which may reasonably elapse between butcher and fellmonger. Butchers might, with advantage, therefore, exercise greater care in preventing moisture touching the wool. Whenever the wool is wet putrefaction follows, with serious damage to the grain, known as „lime specks.“

Either during the operation of flaying, or afterwards, iron, or painted work in any shape or form should never be allowed to come in more than momentary contact with the flesh side of the skin. Should iron or paint be permitted, contact with the flesh side for more than a moment, the effect is serious, causing stains which are impossible to remove without injury to the skin.

Again, in the hide and skin markets sufficient care is not always displayed in employing absolutely fresh clean salt when salting the skins. The

salt should be free from iron and blood, &c., and salt should never be used twice.

#### HIDE AND SKIN MARKETS.

The hide and skin markets are comparatively a new institution and represent one of the „Changes,“ or „Changed conditions“ referred to. They are one of the inevitable changes which have come to stay, and as a rule are conducted by able and enlightened men, who are determined to succeed, by recognising the changed conditions and adopting improvements to secure the best possible results.

Those of us who buy sheep pelts have noticed peculiar markings on the grain which are difficult to describe, they resemble the old lime creases, but differ materially from lime creases by being dark, almost black in the bottom of the crease. This is a so-called salt crease, and the black colour is possibly due to bad salt, containing iron or blood, which has become semi-dried in the crease before the fellmonger buys the skin, and it is suspected bacteria may too be a contributing factor; this is especially noticeable when the kells have become dry. This point cannot be emphasised too much—use only clean salt, Do not allow the wool skins to crease in the pile. Never permit the wool skins to get too dry. Keep the salt free from blood and iron, and the skin from contact with iron, paint or wet.

If the foregoing points are observed and carried out, they will materially help in the next stage, namely, the fellmongering.

(To be continued.)

<b>Extracts from</b>	<b>Auszüge aus anderen</b>	<b>Extraitls</b>
<b>other Journals:</b>	<b>Zeitschriften:</b>	<b>d'autres journaux:</b>

#### *Ueber eine Methode der Ermittlung der Verseifungszahl dunkler Fette und Oele.*

C. Stiepel. (Seifenfabrikant 29, 509.)

Wenn ein Fett (5 g) bei der üblichen Methode eine dunkle Seifenlösung liefert, so dass beim Rücktitrieren der Farbumschlag nicht zu erkennen ist, so werden der Seifenlösung noch ebensoviel cc  $\frac{1}{2}$  n Chlorbaryumlösung zugefügt, als zur Verseifung  $\frac{1}{2}$  n alkoholische Kalilauge verwendet wurden. Nach kräftigem Schütteln werden noch 300—400 cc gut ausgekochtes und vollständig neutrales, destilliertes Wasser zugegeben und nochmals 30 Minuten unter Rückfluss erhitzt. Die ausgeschiedenen Barytseifen, welche auch die teerigen und färbenden Stoffe mit niedergezogen haben, setzen sich in Form einer dunklen schmierigen Masse an der Glaswand fest, unter Umständen scheiden sie sich auch ganz oder teilweise in Flocken aus. Der Ueberschuss an KOH hat sich in die äquivalente Menge Ba(OH)<sub>2</sub> umgesetzt, welches in der hell gewordenen Lösung mit  $\frac{1}{2}$  n HCl und Phenolphthalein titriert werden kann. Sollte flockig ausgeschiedene Seife störend wirken, so füllt man auf 600 cc auf — die Bestimmung wird in einem 600 cc-Kolben vorgenommen — mischt gut durch, filtriert und titriert einen aliquoten Teil des Filtrats. Die Berechnung ist die übliche.

Fa.



### ***Zur Bestimmung der freien Fettsäuren und des Neutralfetts in dunklen Fetten und Oelen.***

C. Stiepel. (Seifenfabrikant 29, 534.)

Das Gesamtfett wird aus der Verseifungszahl (vgl. das vorige Referat) berechnet. Weiterhin werden 5 g Fett mit 50 cc 50%igen Alkohols und 1,5 g wasserfreien Natriumkarbonats unter Rückfluss gekocht, bis die freien Fettsäuren in Form der Natronseifen in Lösung gegangen sind. Hierauf werden 50 cc  $\frac{1}{2}$  n alkoholischer Kalilauge zugefügt und bis zur Verseifung des Neutralfetts gekocht. Man fällt die gesamten Seifen und das überschüssige  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  durch 150 cc etwa 5%iger, neutraler Chlorbaryumlösung, fügt ausgekochtes, destilliertes Wasser bis zum Gesamtvolumen von etwa 400 cc hinzu, erwärmt einige Zeit und titriert nach dem Abkühlen anstatt mit  $\frac{1}{2}$  n HCl mit  $\frac{1}{2}$  n Oxalsäure und Phenolphthalein zurück. Aus der so gefundenen, zweiten Verseifungszahl wird das Neutralfett berechnet, die Differenz zwischen Gesamt- und Neutralfett ergibt die freien Fettsäuren. Fa.

### ***Beitrag zur Analyse von Rückstandsfetten vegetabiler Herkunft.***

C. Stiepel. (Seifensieder-Ztg. 36, 1199.)

Die, in den beiden vorstehenden Referaten beschriebenen Methoden können bei gewissen Rückstandsfetten vegetabiler Herkunft zu hohe Resultate geben. Besonders kommt hier der sog. Soapstock in Betracht, d. h. ein von der Raffinierung des rohen Baumwollsamensöls (in Nordamerika) herrührendes Abfallprodukt, welches aus Lauge, Neutralfett, Seifen und organischen Nichtfetten besteht und bei der andauernden Knappheit des Fettmarktes in der Seifenindustrie willige Abnehmer findet. Verf. hat nun gefunden, dass die oben erwähnten organischen Nichtfette (Derivate von pflanzlichen Eiweisskörpern etc.) in fetthaltigem Petroläther löslich sind und eine beträchtliche Verseifungszahl zeigen. Um diese Fehlerquelle auszuschalten, verfährt er in folgender Weise. Der Soapstock wird zunächst mit Salzsäure behandelt und von dem so erhaltenen Fettkuchen, bestehend aus Neutralfett, freien Fettsäuren und organischen Verunreinigungen, 5 g zur Analyse verwendet. Sie werden in absolutem Alkohol gelöst und bis zur Sättigung trockenes HCl-Gas eingeleitet, wodurch die freien Fettsäuren in die Aethylester übergehen. Die alkoholische Lösung wird im Scheidetrichter mit demselben Volumen Wasser verdünnt und mit 100 cc Petroläther, mit welchem zuvor der Esterifikationskolben ausgespült wurde, geschüttelt. Die saure, wässrig-alkoholische Flüssigkeit wird nochmals mit 50 cc Petroläther gewaschen. Die vereinigten Petrolätherlösungen werden hierauf mit 50 cc Kalilauge von 15° Bé. kräftig durchgeschüttelt. Hierdurch werden die Ester nicht angegriffen, während die sauren organischen Verunreinigungen in Lösung gehen. Die dadurch dunkel gefärbte Lauge wird noch dreimal mit je 50 cc Petroläther gewaschen, die vereinigten Petrolätherlösungen abgedunstet und in dem, aus einem Gemisch von Glycerin- und Aethylestern bestehenden, hellen Rückstand in bekannter Weise die Verseifungszahl bestimmt und daraus das Gesamtfett berechnet. Das Neutralfett lässt sich in dem, mit HCl zersetzten Soapstock in der Art bestimmen, dass die freien Fettsäuren durch  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  und Alkohol in die

Natronsalze übergeführt und die wässerig-alkoholische Lösung mit Petroläther ausgezogen wird. Die organischen Verunreinigungen bleiben in diesem Falle in der Seifenlösung zurück. Fa.

### *The cutch industry of Borneo.*

(From the J. Royal Soc. of Arts, through J. Amer. Leather Chem. Assoc. 1909. 4. 241—2.)

Cutch is a hard, brown, brittle, substance, used for tanning leather and dyeing textiles, and comes chiefly from Dutch Borneo and Sarawak. It is prepared from the bark of mangrove trees, growing in salt marshes in North Borneo. The bark is stripped from the trees, the wood being used for fuel only, and thoroughly extracted by boiling with water, until a thick liquid is obtained, which is poured into moulds and sets hard upon cooling. As the supply of oak and hemlock bark is growing scarce in the United States, it is thought, that the demand for cutch will increase.

S. H.

### *Leather analysts.*

J. P. Veitch. (J. Amer. Leather Chem. Assoc., 1909. 4. 272—277.)

This article is the report of the american commission on leather analysis. Two samples of leather together with instructions as to their analysis, were sent out to those members who expressed willingness to take part in the work, but up to the time of publishing this report, no other member of the commission has found time to forward his results, except Dr. Hellon, who makes certain suggestions, and this report, and the recommendations contained therein, are therefore the work accomplished in the chairman's laboratory. It is hardly wise to draw conclusions from so few results, the author points out, but it may be said however, that, the results obtained for moisture, ash, magnesium sulphate and glucose, are as consistent as could be expected, very good agreement being obtained between two operators, and between duplicates. One set of results of moisture determinations points to the fact, that, it is necessary to give 15 hours drying at 98° to secure constant weight in samples of sole leather. Further results indicate that when glucose is present, it is quite easily extracted, as much being found in the extraction made at 30°, as in that, made at 60°, and both results agreeing very closely with the quantity originally added to the leather. Differences are encountered in results of water soluble matters and tannins and non-tannins, and the chairman attributes these differences to the difficulty of extracting so large a quantity of material (15 grams) and to differences in frequencies of syphonings. One operator observed that if duplicate extractions were made at different rates of speed, the slower extraction gave the lower result, and it is therefore suggested that a definite number of syphonings (in the soxhlet apparatus) be made in all cases. Several recommendations relating to the various processes of analysis are made, and Dr. Hellon urges that Rupp's methyl red be added to the list of indicators for use in the estimation of nitrogen, as he has obtained very satisfactory results with it. It is suggested that further work should be done, on the extraction with petroleum ether and also on water solubles.

S. H.

## New Books:

## Neue Bücher:

## Bibliographie:

*The Manufacture of Leather.*

Von Hugh Garner Bennett, M. Sc., F. C. S.

Wieder ist ein neues Buch über die Lederfabrikation erschienen, in englischer Sprache, aus der Feder des Herrn H. G. Bennett, der längere Zeit als Assistent von Prof. Procter am Leather Industries Laboratory an der Universität Leeds gewirkt hat. Der Autor fasst die Lederfabrikation als eine chemische Industrie auf und hat sie in seinem Buche auch als solche behandelt. Er gibt daher von den einzelnen Operationen und Verfahren immer nur solche an, die heute am meisten verbreitet sind, und die gewissermaßen als typisch für das betreffende Verfahren betrachtet werden können. Neue Rezepte für Glänze, Appreturen oder dergl. wird man vergeblich in dem Buche suchen, die angeführten Rezepte sind meistens alte, wohlbekannte, bewährte Vorschriften, die dem Leser zeigen sollen, was mit Vorteil für die fragliche Arbeit verwendet werden kann.

Das Buch verfolgt den Zweck unter anderen auch den in Leeds und London sich dem Studium der Lederbereitung widmenden Herren bei der Vorbereitung für die Prüfungen nützlich zu sein, es dürfte aber auch dem in der Praxis stehenden Chemiker und Fachmann willkommen sein, der manche Anregung daraus schöpfen kann. Ganz besonders erwünscht dürfte manchem die am Schlusse der einzelnen Abschnitte angegebene chemische Kontrolle der betreffenden Operation sein. Die angeführten Methoden zur Betriebskontrolle sind so ausgewählt, dass sie ziemliche Genauigkeit mit schneller Ausführbarkeit vereinigen und sich mit den, einem Fabrik-Laboratorium zur Verfügung stehenden Mitteln bequem ausführen lassen.

Das Buch ist bei A. Constable & Co., Ltd., London W. C. erschienen. Druck und Ausstattung lassen nichts zu wünschen übrig; 109 Abbildungen ergänzen den Text.

**Die volkswirtschaftliche Bedeutung der technischen Entwicklung der deutschen Lederindustrie.** Von Julius Trier, Doktor der Staatswissenschaft. Zehnter Band der Technisch-volkswirtschaftlichen Monographien, herausgegeben von Prof. Dr. Ludwig Sinzheimer. Leipzig 1909. Verlag von Dr. Werner Klinkhardt.

Die Sammlung der Technisch-volkswirtschaftlichen Monographien will die volkswirtschaftliche Bedeutung der modernen technischen Entwicklung auf dem Gebiete des industriellen Schaffens und des Verkehrswesens bis zur Gegenwart darstellen. Die techn.-volksw. Monographien wollen zeigen, in welcher Weise die technische Entwicklung durch ökonomische Faktoren und wie umgekehrt das Wirtschaftsleben durch die technische Entwicklung beeinflusst wird.

Das vorliegende Bändchen behandelt die vegetabilische und die Chromgerberei. Die darin besprochenen Fragen dürften auch für den Chemiker und Techniker von grossem Interesse sein.

---

Honorary Editor, Ehren-Redakteur, Rédacteur d'honneur  
Karl Schorlemmer in Worms a. Rh.

No. 387.

# Collegium.

4. XII. 1909.

## Further Observations on Looseness and other Sheep Skin Faults.

*Wettere Bemerkungen über das „Loseseln“ und andere Fehler  
bei Schaffellen.*

*Autre remarque sur l'adhérence de la fleur du mouton.*

BY ALFRED SEYMOUR-JONES.

(Continued.)

### THE POSITION OF THE FELLMONGER.

Some fellmongers have, others have not, realised all the changed conditions which antecede their work. The craft is an ancient calling, which they and their predecessors have continued without many changes in the processes, and in many cases have gone on doing the same operations day after day without always knowing why. The scientist has left them alone until quite recent years, because of the great difficulty in mastering the whys and wherefores of the methods. They, like others, find it difficult to-day to make money like their forefathers. They and their clients, the sheep skin tanners, are fellow-sympathisers, and their troubles are mutual. There was a period when the tanner gave them a commensurate price for their pelt by-product; to-day they are not getting equal prices for their Colonial competitors. Why? Because their pelts are worse flayed than his, and British methods, as a rule, are more antiquated. Most modern fellmongers are keen business men, and quite capable of taking care of themselves—ready to listen to reasonable suggestions, and it is hoped that they will approve of the following suggestions.

The art of depilating wool skins is always accompanied by putrefaction, except in the case of sulphide of sodium. The fellmongery throughout every process is teeming with putrefactive organisms, and herein lies the greatest enemy with which we have to deal, and is the cause of a very large proportion of loose skins or pelts. When the skins are brought into the fellmonger's yard they should always be immersed in clean, cold water, changed frequently, or, better still, in running water, to remove if possible every trace of salt. Too often the water supply is drawn from canals, or some similar polluted supply, which in itself is a source of serious putrefactive danger. Some fellmongeries employ washing machines, which receive the skin one end and deliver it washed at the other, which is an excellent idea. I have sometimes been amused to see the way the stream of water flowed; instead of delivering the wool skin out of clean water, some of the machine's water supply was so fixed that the skins and dirty water travelled together. Obviously the clean water should flow in where the cleaned skins are delivered, and so flow against the oncoming skins, and discharged at the point where the unwashed skins enter.

*Phle*

So far as the pelt is concerned the washing does nothing but good. It will cleanse the pelt of the foul salt, and so remove salt creases, whilst at the same time it removes a large portion of the putrefactive bacteria. It does not wash out the gelatine. Do not spare the water, but do the washing thoroughly.

#### WHERE SULPHIDE OF SODIUM IS ADVISABLE.

If the wool skin is tainted, it is advisable to use a solution of sulphide of sodium to de-wool, and after de-wooling to well wash the sulphide out of the pelt in tepid water before throwing into gathering limes. By doing this, the lime-specking on grain is in a large measure avoided, and the fellmonger stands a good chance of seeing the pelt classed among the heads, and not seconds. If sulphide of sodium is used as a depilator — as the action is a chemical one — the skin should be well washed in tepid water before going into the gathering lime-pit; if this is not done injury ensues, due to caustic action on the pelt.

#### A PRIME CAUSE OF LOOSENESS.

The common lime method of depilating wool skins is invariably accompanied by bacterial action of a severe putrefactive character, and herein lies the greater cause of looseness. When sheep were allowed to mature in life until their skins were firm in texture, looseness was an occasional annoyance which the tanner had to put up with, and he set it down to natural causes over which he had no control; but in the light of our knowledge of to-day another opinion is held. With the forced feeding and premature kill, the interfibrillary tissue of the pelt is unset, and forms an excellent food medium and breeding ground for the putrefactive bacteria, which find their way into this soft mass through the hair shafts. No better medium for the cultivation of bacteria can possibly be employed than this soft pulpy mass, which being the fact, the old and present method of throwing fellmongered pelts, swarming with putrefactive life, into old gathering limes already charged with putrefactive organisms, will no doubt strike the reader as a gross error of judgment. I will not reiterate this point here, but refer the reader to the contribution on „Looseness“ referred to at the beginning of this paper. If the reader has not read the paper I shall be pleased to send him a copy on application.

In order to arrest, so far as practicable, the further action of putrefaction, all fellmongered skins should be thoroughly well washed through cold water, with frequent changes before going into the gathering lime. This method is practised in all the large and small Colonial fellmongeries with the most satisfactory results. Having thoroughly washed the fellmongered pelts they should be thrown into a new weak lime gathering pit. The weakness of this lime can be controlled by simple chemical control methods which any chemist will explain, or which may be read up in Professor Procter's „Principles of Leather Manufacture“.

#### OLD LIMES AND STAINED PELTS.

Once a gathering lime has been emptied of its pelts for sale, the pit should be run off and a new one made. In this way only can the products of putrefaction be cleared out of the yard, and it is these putrefactive organisms which are responsible for the bulk of the looseness we all experience to-day. The fellmongers, or some of them, may object to the expense, however slight,

incurred. The answer is plain: If they wish to obtain the same prices for their pelts as their Colonial cousins they should follow in their footsteps. Those who do not will probably go to the wall, and see others who do reap the benefits.

Finally, a word to fellmongers and tanners upon truckstained pelts. These stains are caused by iron, straw, paint,<sup>1</sup> &c. Some of us have tried various methods to prevent these troubles, with varying success, but none entirely successful. Here is a simple method which has been found eminently satisfactory: — Carefully sweep out the railway truck, and whitewash bottom and sides, allowing same to dry overnight; then lay pelts flesh down on bottom and sides; dump in pelts, and cover over with the side skins and top with pelts flesh out, laying some loose straw on top to protect contact with tarpaulin, and to prevent excessive sun or frost.

The railway companies are prepared to carry out this change at a small cost to the tanner, because it reduces claims for damage from railway causes to a minimum. Wherever it has been tried no staining from trucks has been experienced, and it is earnestly commended to the notice of all.

The points which are raised in this paper are possibly known to many; the faults, or their causes, are probably not known to all. The writing thereof is in a common cause, and where interests are in common, there can be no selfseeking, nor unworthy motives. Only by a free and generous interchange of our troubles, with a readiness on the part of all to meet each and everyone in frank unbiassed criticism and discussion, can we expect to improve our mutual positions. If we do not, we shall all suffer more or less mentally and financially.

---

<b>Extracts from</b>	<b>Auszüge aus anderen</b>	<b>Extraits</b>
<b>other Journals:</b>	<b>Zeitschriften:</b>	<b>d'autres journaux:</b>

### *Ueber die Umwandlung der flüssigen in feste Fettsäuren.*

Ein Jahrzehnte altes Problem der technischen Fettchemie ist die Ueberführung der flüssigen (ungesättigten) Fettsäuren in feste (gesättigte), z. B. der Oelsäure,  $C_{18}H_{34}O_2$ , Schmelzp.  $12^{\circ}$ , in Stearinsäure,  $C_{18}H_{36}O_2$ , Schmelzp.  $69^{\circ}$ , weil die hochschmelzenden Fettsäuren als Kerzenmaterial wertvoller sind. Allerdings ist speziell bei der Oelsäure die Frage heute nicht mehr so brennend, weil das Olein für viele Zwecke sehr gesucht und daher ständig im Preise gestiegen ist. Es kostet zur Zeit Mk. 55.— bis Mk. 60.— per 100 Kilo gegenüber etwa Mk. 75.— für Stearin, ein rentables Umwandlungsverfahren muss daher in erster Linie billig sein, da es von der obigen Preisspannung nur einen Teil absorbieren darf. Man hat auf die verschiedenste Weise, hauptsächlich auch mit Hilfe der Elektrizität<sup>1)</sup>, versucht, die zwei Wasserstoffatome an das Oelsäuremolekül anzulagern, doch haben sich alle bekannt gewordenen Verfahren in der Praxis nicht bewährt, bis die Frage durch die, von den französischen Chemikern Sabatier und Sendéréns mit so viel Erfolg in die Laboratoriumspraxis eingeführte Reduktionsmethode mit

---

<sup>1)</sup> Vergl. z. B. Die Verfahren von de Hemptinne, D. R. P. 166866, sowie von C. F. Böhringer u. Söhne, D. R. P. 187788, 189332.

gasförmigem Wasserstoff und einem Katalysator, vorwiegend frisch reduziertem Nickel, in ein neues Stadium trat. Allem Anschein nach ist diese Methode berufen, auch das vorliegende Problem seiner endgültigen Lösung zuzuführen. In Deutschland sind bis jetzt zwei Verfahren patentiert worden, nämlich diejenigen von Ph. Schwörer<sup>2)</sup> und E. Erdmann.<sup>3)</sup> Beide verwenden als Kontaksubstanz Nickel, durch Asbest fein verteilt. Bei Schwörer rieselt die Oelsäure auf einer schneckenförmig gewundenen Fläche herab, dem Wasserstoffgas entgegen. Durch überhitzten Wasserdampf wird eine Temperatur von 270° erzeugt. Die Kontaksubstanz befindet sich unterhalb der Schnecke, so dass die Oelsäure nur in Dampfform mit ihr in Berührung kommt. Bei Erdmann werden die ungesättigten Fettsäuren fein zerstäubt oder in Tropfenform gleichzeitig mit dem Wasserstoff der Kontaksubstanz zugeführt und die gesättigten Fettsäuren in dem Masse ihrer Bildung entfernt.

C. Paal<sup>4)</sup> hat mit Erfolg versucht, die Fette selbst zu reduzieren, indem dieselben mit Hilfe von Gummi in Wasser suspendiert, als Katalysator kolloidales Palladium zugefügt und dann Wasserstoff eingeleitet wurde. Die Jodzahl konnte auf diese Weise bis 0 herabgedrückt werden und auch aus dünnen Oelen wurden hochschmelzende, pulverisierbare Massen erhalten.

Anstatt durch Reduktion kann die Festmachung der flüssigen Fettsäuren auch durch Oxydation erreicht werden, am einfachsten durch Behandlung mit konzentrierter Schwefelsäure. In geringem Masse wird dieser Prozess in der Stearinfabrikation schon seit langer Zeit ausgeübt, indem die durch Verseifung erhaltenen Fettsäuren mit einer ungenügenden Menge Schwefelsäure behandelt (acidifiziert) werden, wodurch die Ausbeute an Kerzenmaterial steigt. Der chemische Prozess ist noch nicht definitiv aufgeklärt, man nimmt an, dass aus der Oelsäure zunächst eine Sulfostearinsäure,  $C_{17}H_{34}(SO_4H)(COOH)$  entsteht, welche alsdann unter Abspaltung von Schwefelsäure in  $\beta$ -Oxystearinsäure,  $C_{17}H_{34}(OH)(COOH)$ , Schmelzp. 83°, übergeht. Letztere liefert bei der Destillation mit überhitztem Wasserdampf Isoölsäure,  $C_{18}H_{34}O_2$ , Schmelzp. 45°, bzw. Stearolacton,  $C_{18}H_{34}O_2$ , Schmelzp. 51°. Es wurde auf verschiedene Weise versucht, diesen Prozess zu einem quantitativen zu gestalten, die beiden folgenden Verfahren scheinen auch praktisch ausgeübt zu werden.

A. A. Shukoff<sup>5)</sup> erhitzt die Oelsäure 12 Stunden lang mit wasserfreier Schwefelsäure auf 60—90°, wäscht mit heissem Wasser und erhält so Stearolacton. Die Standard Oil Company<sup>6)</sup> löst die Oelsäure in einem flüssigen Kohlenwasserstoff der Paraffinreihe und behandelt diese Lösung mit Schwefelsäure. Beim Einleiten von Dampf geht das Sulfoprodukt in Oxystearinsäure über, welche aus heissem Erdöl umkristallisiert wird. Sie soll aber den Nachteil zeigen, dass sie sich mit Paraffin nicht mischen lässt. Zum Schluss mag noch ein neueres Verfahren von G. Imbert<sup>7)</sup> erwähnt sein, welcher Oelsäure und flüssige Glyceride mit Chlor bzw. unterchloriger Säure behandeln und dadurch zur Dioxystearinsäure,  $C_{17}H_{32}(OH)_2(COOH)_2$ , Schmelzp. 134°, gelangen will.

Fa.

<sup>2)</sup> D. R. P. 199 909.

<sup>3)</sup> D. R. P. 211 669.

<sup>4)</sup> Berl. Ber. 1909, 1541.

<sup>5)</sup> D. R. P. 150 798.

<sup>6)</sup> Amer. Pat. 772 129.

<sup>7)</sup> D. R. P. 208 699, 214 154.

### Ueber die Spaltung der Fette.

Bekanntlich bestehen die Fette in der Hauptsache aus Triglyceriden,  $C_3H_5(OCOR)_3$ , wobei  $R \cdot COOH$  eine hochmolekulare Fettsäure (Stearinsäure, Palmitinsäure, Oelsäure etc.) ist. Die drei Fettsäuremoleküle brauchen nicht dieselben zu sein, es sind eine Reihe gemischter Glyceride aus natürlich vorkommenden Fetten isoliert worden, z. B. noch vor kurzer Zeit Dipalmitostearin und Palmitodistearin aus Hammeltalg.<sup>1)</sup> Mono- und Diglyceride,  $C_3H_5(OH)_2(OCOR)$  und  $C_3H_5(OH)(OCOR)_2$ , sind zwar in ziemlicher Anzahl synthetisch dargestellt worden, in natürlichen Fetten aber noch nicht sicher nachgewiesen, in grösserer Menge kommen sie jedenfalls nicht darin vor. Es ist viel darüber gestritten worden, ob sie bei der Fettspeilung entstehen, oder ob die Triglyceride direkt in Glycerin und Fettsäure zerfallen. Nun ist die Fettspeilung ein, auch in der Natur häufiger Prozess, man braucht nur an das Ranzigwerden oder an die Verdauung der Fette zu erinnern. Bekanntlich macht aber die Natur keine Sprünge und wenn man daher ohne Voreingenommenheit an den Prozess der Fettspeilung herantritt, so wird man erwarten, dass die Abtrennung der Fettsäuren stufenweise erfolgt, d. h. dass zuerst Diglyceride, dann Monoglyceride und erst zuletzt freies Glycerin entsteht. In der Tat hat denn auch schon vor längerer Zeit Geissel<sup>2)</sup>, vorwiegend auf spekulativer Grundlage, die Theorie der stufenweisen Verseifung aufgestellt. Lewkowitsch<sup>3)</sup> suchte diese Theorie experimentell noch besser zu begründen. Er benützte zu seinen Versuchen Rindertalg, welchen er mit, zur völligen Verseifung ungenügenden Mengen wässerigen Alkalis behandelte. Das Reaktionsprodukt zeigte alsdann eine beträchtliche Acetylzahl, aus welcher auf die Gegenwart von Di- und Monoglyceriden geschlossen wurde. Dagegen fand Balbiano<sup>4)</sup> bei Einwirkung wässriger Natronlauge auf Tribenzoin,  $C_3H_5(OCOC_6H_5)_3$ , im Rückstand weder Di- noch Monobenzoin und bestritt daher den stufenweisen Verlauf der Verseifung. Nach Lewkowitsch<sup>5)</sup> sind aber Balbianos Versuche nicht beweisend, weil eben alle Phasen des Verseifungsprozesses nebeneinander verlaufen und unter den betreffenden Bedingungen die Di- und Monoglyceride schon weiter gespalten sind. Hierauf versuchte Balbiano<sup>6)</sup> den Beweis für seine Anschauung auf dem umgekehrten Wege zu erbringen, er veresterte Glycerin in Natronlauge mit wenig Benzoylchlorid und erhielt hierbei ausschliesslich Tribenzoin. Die von Lewkowitsch erhaltenen Acetylzahlen erklärte er durch Oxydation der Oelsäure, welche Oxydation indessen Lewkowitsch<sup>7)</sup> durchaus bestritt. Nunmehr kam aber R. Fanto<sup>8)</sup> Balbiano zu Hilfe durch die Mitteilung, dass er auch bei der partiellen Verseifung von Talg, Olivenöl und Leinöl keinerlei Di- und Monoglyceride erhalten habe. Andererseits berief sich Lewkowitsch auf Mastbaum<sup>9)</sup>, welcher in Olivenölen aus lange gelagerten Früchten hohe Säure- und Acetylzahlen bei normaler Jodzahl fand. Dies ist nach L.'s Meinung nur durch die Gegenwart von Di- und Mono-

<sup>1)</sup> Vgl. Bömer, Zeitschr. f. Unters. d. Nahr. u. Genussm., 17, 353 (1909).

<sup>2)</sup> J. pr. Chem. 55, 429 (1897); 57, 113 (1898).

<sup>3)</sup> Berl. Ber. 33, 89 (1900).

<sup>4)</sup> Gazz. Chim. ital. 1902, I, 206; Ber. 36, 1571 (1903).

<sup>5)</sup> Berl. Ber. 36, 175, 3766 (1904).

<sup>6)</sup> Berl. Ber. 37, 155 (1904).

<sup>7)</sup> Berl. Ber. 37, 1884 (1904).

<sup>8)</sup> Monatsh. Chem. 25, 919 (1904).

<sup>9)</sup> Chem. Revue 1904, 66.



glyceriden zu erklären. Jetzt wandte sich Marcusson<sup>10)</sup> gegen Lewkowitsch, dessen Acetylzahlen er jede Beweiskraft absprach, weil auch die aus partiell gespaltenem Talg abgeschiedenen Fettsäuren Acetylzahlen von ähnlicher Höhe zeigen. Lewkowitsch<sup>11)</sup> bestritt entschieden die Möglichkeit einer Veränderung der Fettsäuren selbst durch die Einwirkung wässriger Lauge. Ihm kam R. Kremann<sup>12)</sup> zu Hilfe, indem er eine stufenweise Abspaltung der Acetylgruppen aus Triacetin,  $C_8H_5(OCOCH_3)_3$ , konstatierte. Dagegen konnten Fanto und Stritar<sup>13)</sup> bei erneuten Spaltungsversuchen mit Rüböl wiederum keinerlei Di- und Monoglyceride fassen. Auch Marcusson<sup>14)</sup> blieb darauf bestehen, dass Lewkowitsch keine solchen in Händen gehabt habe. Auf der anderen Seite erhielten Grün und Theimer<sup>15)</sup> bei der Spaltung von Distearochlorhydrin mit konzentrierter Schwefelsäure ausser freier Stearinsäure auch Monostearin und Monostearochlorhydrin.

Dass bei der Verseifung mit alkoholischem Alkali, wie sie z. B. bei der Fettanalyse gehandhabt wird, die Glycerinester zunächst in Aethyl ester übergehen, auch wenn die Alkalimenge zur völligen Verseifung bei weitem nicht genügt, hat R. Henriques<sup>16)</sup> dargetan. R. Kremann<sup>17)</sup> hat es bestätigt und weiter gefunden, dass ganz allgemein die Ester mehrwertiger und hochmolekularer einwertiger Alkohole durch Auflösung in einem Alkohol mit niedrigerem Molekulargewicht in die stärker dissociierten Ester des letzteren sich umwandeln. Durch das Alkali, bzw. durch Hydroxylionen wird diese Umwandlung katalytisch beschleunigt. Andererseits können obige Ionen aber auch die Veresterung, z. B. die Bildung von Triacetin aus Aethylacetat und überschüssigem Glycerin, beschleunigen. Von dieser Umwandlung der Glycerin- in die Aethyl ester gaben im weiteren Verlauf auch Fanto und Stritar<sup>18)</sup> zu, dass sie eine stufenweise ist, weil sie bei Einwirkung ungenügender Mengen alkoholischen Alkalis auf, in Benzol gelösten Talg auch Di- und Monoglyceride erhielten. Für die Verseifung im heterogenen System, d. h. mit wässrigen Alkalien bleiben sie aber dabei, dass dieselbe direkt bzw. tetramolekular verlaufe. Dies bestreitet R. Wegscheider<sup>19)</sup>, indem er eine grosse Zahl von Gründen dafür anführt, dass auch die Verseifung mit wässrigen Alkalien eine stufenweise ist, dass aber die Di- und Monoglyceride im Reaktionsprodukt nicht mehr vorhanden sind.

Endlich hat J. Kellner<sup>20)</sup> im Laufe dieses Jahres wertvolle Beiträge zur Lösung der obigen Frage geliefert. Er weist Di- und Monoglyceride dadurch nach, dass der Glyceringehalt des Spaltungsproduktes höher ist, als er sich aus Säure- und Verseifungszahl berechnet, bzw. dass die Verseifungszahl des aus dem Reaktionsprodukt abgeschiedenen Neutralfetts niedriger ist als diejenige des Ausgangsmaterials. Zu seinen Versuchen benutzte er ein Palmkernöl. Bei der partiellen Verseifung mit wässrigem Kali, sowie bei der Verseifung nach Krobitz, d. h. mit überschüssiger Kalkmilch, entstanden keinerlei Di- und Monoglyceride, dagegen eine beträchtliche Menge bei der Spaltung im Autoklaven, d. h. mit gespanntem Dampf und einem geringen

<sup>10)</sup> Berl. Ber. 39, 3406 (1906).

<sup>11)</sup> Berl. Ber. 39, 4095 (1906).

<sup>12)</sup> Monatsh. Chem. 27, 607 (1906).

<sup>13)</sup> Ann. Chem. 351, 332 (1907).

<sup>14)</sup> Berl. Ber. 40, 2905 (1907).

<sup>15)</sup> Berl. Ber. 40, 1792 (1907).

<sup>16)</sup> Zeitschr. f. angew. Chem. 1898, 338, 697.

<sup>17)</sup> Monatsh. Chem. 26, 315, 753 (1905); 29, 23 (1908).

<sup>18)</sup> Monatsh. Chem. 28, 383 (1907); 29, 299 (1908).

<sup>19)</sup> Monatsh. Chem. 29, 83; Chem.-Ztg. 1909, 1220.

<sup>20)</sup> Chem.-Ztg. 1909, 453, 661, 993.

Quantum Zinkoxyd. In geringeren Mengen wurden Di- und Monoglyceride konstatiert bei der Twitchell-Spaltung (mit Naphtalinatearosulfosäure) und bei der fermentativen Fettspaltung (mit dem Ferment des Ricinussamens), sowie bei der Hydrolyse mit Salzsäure.

Auf Grund des vorstehenden zusammenfassenden Referates wird man die Frage heute in der Richtung als gelöst ansehen, dass die Fettspaltung in allen Fällen eine stufenweise ist, dass aber die Zwischenprodukte, die Di- und Monoglyceride, nur in einzelnen Fällen nachweisbar sind. Fa.

### *Denaturiertes Salz.*

W. Eitner. („Der Gerber“ No. 844, XXXV Jahrg., Wien 1. Nov. 1909 und No. 845, XXXV Jahrg., Wien 15. Nov. 1909.)

Die Bedeutung des Kochsalzes als Hilfsmittel der Lederindustrie steigt immer mehr und es hat sich der Bedarf darin gegen früher vervielfacht, da sowohl die Konservierung der Häute und Felle, welche jetzt fast ausschliesslich mit Salz besorgt wird, vergrösserte Quantitäten davon in Anspruch nimmt, andererseits die Fabrikation von dem Salz mehr und mehr Gebrauch macht, so neben der Glacégerberei im grösseren Massstabe die Chromledergerberei dann aber auch für gewisse Zwecke die Lohgerberei. Die Zwecke für welche das Salz in der Lederindustrie verwendet wird, sind verschiedene und bedingen auch eine richtige Auswahl der Denaturierungsmittel für die einzelnen derselben, da sonst viele Missstände auftreten können und in neuerer Zeit auch vorgekommen sind. Die Denaturierungsmittel, welche in Oesterreich für die Zwecke der Lederindustrie und der mit ihr in Zusammenhang stehenden Gewerbe (Fleischer, Selcher) in Anwendung kommen, waren früher Alaun oder Soda, wozu in neuerer Zeit noch das Petroleum (Blauöl) und Chrombrühe hinzugekommen sind. Bei der Denaturierung mit trockenem Denaturierungsmittel jenes Salzes, welches für die Konservierung von Häuten und Fellen bestimmt ist, zeigte sich nun hier und da ein sehr grosser Uebelstand, durch welchen viele Schäden an dem Hautmaterial verübt wurden. Wenn statt der Soda als Denaturierungsmittel Alaun gewählt wird, dann finden sich an den gesalzenen Häuten Flecken, welche bereits am rohen Fell erkennbar sind. Im Aescher markieren sich diese Flecken noch deutlicher an der Fleischseite als weisse Stellen und auf der Haarseite dadurch, dass an ihnen die Haare nicht gut oder gar nicht abgehen und wegrasiert werden müssen. Auch während der Gerbung vergehen die Flecken nicht, sondern bleiben auch im fertigen Leder auffällig sichtbar. Diese mit Recht gefürchteten Fehler entstehen, wenn das Salz mit Alaun denaturiert wurde und letzterer nicht in pulverförmigem Zustande, sondern in Stücken gekauft und durch Stossen im Mörser zerkleinert wurde. Bei dieser Zerkleinerung des Alauns bleiben stets, insbesondere aber, wenn diese nur oberflächlich vorgenommen wird, mehr oder weniger grosse Brocken, welche wenn sie mit dem Salz auf die Haut kommen, sich nach und nach auflösen und an der Stelle der Haut, auf welcher sie anliegen, dieselbe alaunig durchgerben. Im Aescher bilden sich an den somit alaungegerbten Stellen Gipsinkrustationen, die dann den Flecken an der Fleischseite das helle Aussehen geben; die durchgegerbte Hautfläche äschert nicht, die Haare werden nicht lassig und nach der Gerbung hat die Fleckenstelle einen ganz anderen Charakter als das übrige Leder. Wenn Alaunpulver, welches sich mit dem Salz besser und gleichmässiger abmischt, auch gleichmässig auf die ganze Salzmenge durch genügendes

Umschaukeln verteilt werden kann, benützt wird, dann entstehen zwar keine sichtbaren Alaunflecken, es wird aber die ganze Fleischseite leicht alaungar gemacht. Dies bewirkt, dass das Aeschern schwieriger vor sich geht, und die Felle nie ganz kalkrein werden, welche Vorkommnisse später sowohl bei der Gerbung als auch Zurichtung in Erscheinungen sich äussern, deren Grund dann schwer zu enträtseln ist. Hierher gehören gewisse Vorkommnisse auf der Narbe von Boxcalf.

Dem Lederfabrikanten ist deshalb zu empfehlen, beim Kauf der Rohware ausdrücklich zu bedingen, dass das zum Einsalzen derselben verwendete Salz nicht mit Alaun denaturiert sein dürfe. Auch das mit Petroleum denaturierte Salz ist für den Lederfabrikanten durchaus nicht so ungefährlich, als man annimmt. Die Schwierigkeiten beginnen damit, dass sich die Häute schlecht haaren lassen, selbst bei genügender Aescherung. Verfasser sieht den Fehler darin, dass zur Denaturierung des Salzes irgend ein fetthaltiger Stoff verwendet wird, welcher das Wasser abhält. Einzelne Stellen der Haut weichen dann nicht genügend auf, wodurch dann wieder diese Stellen nicht zu haaren gehen. Bei der Denaturierung mit Petroleum, resp. Petroleumrückstand, dem Blauöl, treten dieselben Uebelstände ein, wie bei jener mit gestossenem Alaun. Das Blauöl ist eine dickliche Masse, welche sich sehr schwer in der ganzen Salzmenge verteilen lässt. Wenn die Mischung nicht sehr sorgfältig ausgeführt wird, bilden sich in dem Salz Klumpen, welche sehr stark mit Oel durchtränkt sind. Diese Klumpen verschmieren sich dann auf der Haut und fetten diese an den betreffenden Stellen ein. An diesen gefetteten Stellen greift der Kalk des Aeschers nicht an und es folgen dann die oben beschriebenen Erscheinungen. Es liegt demnach im Interesse des Gerbers, wenn er für die Denaturierung des Salzes, welches für die Hautkonservierung dienen soll, Petroleum ebenso ausschliesst, wie sonst den Alaun und dies gegenüber den Häuteverkäufern zur Bedingung macht, welche vorsichtshalber mit in den Schlussbrief aufzunehmen ist.

Die Lederindustrie bedarf neben dem Häutekonservierungssalz auch billigeren Salzes in der Fabrikation selbst, für welches wieder jeweilig das passende Denaturierungsmittel gewählt werden soll. Zunächst ist es die Alaun- und Glacégerberei, welche Salz als Zusatz zur Gare verwendet. Für diesen Zweck kann ausser dem Speisesalz auch mit Soda denaturiertes Salz verwendet werden. Sonst kann hier auch Alaundenaturierung angewendet werden. Bedeutend grössere Mengen Salz als die Alaungerberei bedarf die Chromgerberei und zwar zum Pickeln und auch in den Gerbbädern. Als Pickelsalz soll ein mit Alaun denaturiertes Salz verwendet werden, da im Pickel der Alaun nicht schädlich wirkt, häufig sogar solcher zugesetzt wird; ebenso brauchbar ist dieses Salz in der Gerbung. Mit Petroleum denaturiertes Salz ist für beide Zwecke verwerflich. Ferner ist in Oesterreich ausser den bisher gestatteten Denaturierungsmitteln seit dem 14. Oktober 1908 auch die in den Chromgerbereien abfallende Chromlauge zur Denaturierung des für die Zwecke der Häute- und Fellkonservierung von der Gerberei und Lederfabrikation bezogenen Fabriksalzes zugelassen. Als Hautsalz wäre aber ein chromdenaturiertes Salz noch viel gefährlicher, als ein alaundenaturiertes, dagegen könnte es im Pickel und eventuell bei der Gerbung gebraucht werden.

R. L.

Honorary Editor, Ehren-Redakteur, Rédacteur d'honneur  
Karl Schorlemmer in Worms a. Rh.

No. 388.

# Collegium.

11. XII. 1909.

## The Measurement of Colour in Fluids.

*Ueber das Messen der Farbe in Flüssigkeiten.*

*Sur la manière de mesurer la couleur dans les liquides.*

By ALEX. T. HOUGH.

Received for publication 30. XI. 1909.

Although the author has for a long time recognised the deficiencies of the Loubond Tintometer as applied to the measurement of colour in tannin solutions, it will be recognised that this paper is more or less a plea for the retention of that instrument, not upon grounds of accuracy or convenience, but for reasons which will become more obvious upon proceeding.

A little over a year since, some experimental work was done in this laboratory by the writer with a view to finding some method of measuring colour, which would supersede the Tintometer method. The means used were photographic and although the work was entirely unsatisfactory, the lines upon which it was carried out may be of interest, especially to those who may have contemplated working upon photometric colour measurement.

The original idea was to take some sensitive medium and to expose this to a standard light, at a constant distance from it, the light being first passed through a cell containing a known thickness of the coloured fluid in which the colour was to be estimated. A certain number of the rays are absorbed by the fluid in the cell, while the others pass through and act on the sensitive surface; it was thought, that since those passing through would be a measure of those absorbed, that some satisfactory and comparative results might be obtained in this way. A part of the sensitive surface was covered with a black opaque mask during the exposure, so that upon development a definite image might be seen. The paper (for negative bromide paper was used for the work) was then developed and the time of appearance of the image taken, since this bears a direct relation to exposure. One could not fully develop and then compare the densities of the image, since this would in the first place present great difficulty to those inexperienced in photography, and would again introduce the error due to the imperfections of the human optic, besides necessitating the use of an optical method of measuring density. It was thus recognised that the best method of working would be to take the time of appearance of the image as eliminating all these disadvantages.

Now since the filtered light is in all cases of a colour varying from yellow to red, passing through all the intermediate stages of brown, a new difficulty was experienced, a difficulty most certainly to be expected. It is a well known fact that all bromide papers are practically insensitive to yellow and red and consequently by proceeding as described above, very little exposure

was indicated, and the paper was badly fogged before the image appeared, so much so that the exact time of appearance of the image could not be definitely stated. It was then realised that the paper would have to be orthochromatised, that is, made as sensitive as possible to red, and this was accomplished in the usual way by using a weak ammoniacal solution of eosine, finally washing in ammonia and drying.

The paper thus prepared was then exposed to light filtered through various tan solutions, but upon comparing the figures obtained by taking the time of the appearance of the image, with the tintometer reading and the colours of the leathers tanned in the same solutions, they were found to be very erratic and out of all proportion, thus tending to prove that any work in this direction was quite unsatisfactory.

Other methods were then sought, and the writer, in consultation with Doctor Kenneth Mees — the well known photographic and colour expert — confirmed the unsatisfactory nature of the results indicated above. At the same time a new possibility was suggested, viz., that of reading the colour directly with the human optic by means of a spectrophotometer. This instrument measures the density of any colour with great exactness and has of late years been much improved by Dr. Mees.

Perhaps a description of the Hufner spectrophotometer would not be out of place, and since it could not be described more ably by anyone than Dr. Mees, I take the liberty of abstracting his original and highly scientific article from the Journal of the Royal Photographic Society of Great Britain, July 1904. „On Instruments for Sensitometric Investigation“ by C. E. Kenneth Mees, and S. E. Sheppard: —

„Differential Spectro-photometers. — These are the forms which have been evolved for physiological and physicochemical investigation. Two portions of a spectroscopic slit illuminated by one light source, are brought into optical contact by some prism device. The intensity of one-half of the slit is diminished by the absorption to be measured, that of the other in some measurable manner, as by means of a closing slit (Vierordt) or by polarising prisms (Zöllner, Glan, Hufner, etc).“

„The best optical device for bringing the two fields into contact is probably the Hufner-Albrecht rhomb, and the Hufner-spectrophotometer, with several modifications, is the instrument we have adopted (Fig. 1). One Wels-

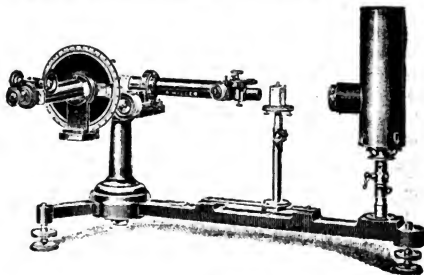


Fig. 1.

bach burner A (Fig. 2 & 3) is used, and the light from this passes through a Hüfner-Albrecht rhomb B before it reaches the slit of the spectroscope. Before the lower half of the Albrecht rhomb is placed, a small polarising Nicol C and the absorption to be measured occludes the upper half; moreover, before the upper half there can be moved by a graduated rack adjustment a smoke glass wedge D, which allows the absorption due to the polarising prisms being compensated. It is clear that at the slit we shall have two fields in contact, the upper one being polarised (the positions of the fields are reversed

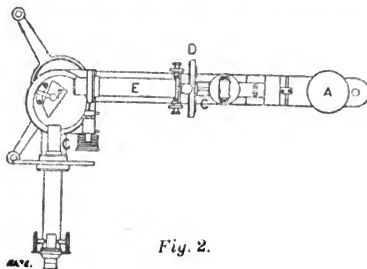


Fig. 2.

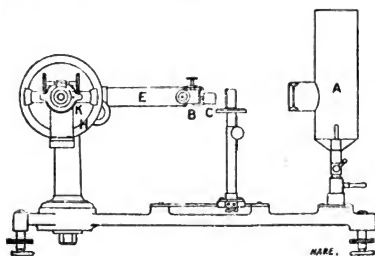


Fig. 3.

by the prism), but otherwise undiminished, the lower one being diminished by the absorption to be measured. After passing through the collimator E and dispersion prism F, the rays forming both fields pass through an analysing Nicol G, which can be rotated on its axis the rotation being measured by a divided circle H with a vernier. They then pass through the telescope of the spectroscope, the fields being again optically reversed in position, so that the field diminished by the absorption to be measured is again uppermost."

"To make measurements, after setting the Nicols accurately parallel, the circle of the analyser is set at zero, and the slight absorption due to the nicols is adjusted by means of the smoked glass wedge. The absorption to be measured is placed in front of the upper portion of the slit and the intensity of the unchanged field altered by means of the analyser till both fields are equal in brightness."

„Further, it may be mentioned that for density measurements, where densities ranging greatly in magnitude are in question, the intensity of the total light employed may be adjusted by means of the spectroscopic slit, so that the most favourable intensity of field may be used. This intensity, which varies for different observers, is easily found after a little practice.“

#### Numerical expression of results.

„The intensity of light passing through crossed nicols is proportional to the square of the cosine of the angle between them

$$\text{i. e. } T = \text{transparency} = \cos^2 \theta$$

$$O = \text{Opacity} = \frac{1}{\cos^2 \theta}$$

$$D = \text{density} = -\log 10 \cos^2 \theta$$

If H & D's notation be used.“

It follows that the error in density for any error given in the angle of rotation, is:—

$$\frac{dD}{d\theta} = \frac{d(-\log \cos^2 \theta)}{d\theta} = \frac{2 \tan \theta}{d\theta}$$

therefore the proportionate error is:—

$$\frac{dD}{D} = \frac{-2 \tan \theta d\theta}{\log \cos^2 \theta}$$

„In use, a corresponding table of values of  $D = -\log \cos^2 \theta$  and the angle of rotation, is constructed.“

#### The instrument as a spectrophotometer.

„Although in general monochromatic light is not essential for measurements of densities of photographic plates, yet so many and various are the spectroscopic measurements in photographic science that the spectral adjustments of the instrument constitute a most useful and important feature. We shall here describe the optical arrangements in the Hüfner photometer as modified by ourselves, and constructed and designed by Messrs A. Hilger, to whose manager Mr. Twyman, we should here like to express out great indebtedness for the interest and ability he has displayed in this work.“

„The slit is of the usual type adopted in accurate spectroscopes, the breadth being indicated on the drum of a micrometer screw. As before explained this plays an important part in the density measurements by regulating the intensity of the field used.“

„The Dispersion Prism:— In the former type of the instrument the usual prism set at minimum deviation was used, and the movement through the spectrum obtained by rotating the spectroscope telescope round the axis of the prism. The position of the field in the spectrum is indicated by a pointer moving round an arc of a divided circle. In the improved form Hilger's constant deviation prism (v. Fig. 4.) is used, which is itself rotated, the telescope being fixed at right angles to the collimator. This prism may be considered as built up of two thirty degree prisms and one right angle prism from the hypotenuse of which the light is internally reflected as shown in the diagram. The prism is however made in one piece. The collimator and telescope are permanently fixed at right angles to each other, and the portion of the

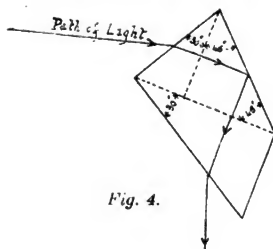


Fig. 4.

spectrum in the middle of the field of view of the telescope is then seen subjected to a dispersion equal to that of a 60 deg. prism fixed for minimum deviation for that particular part of the spectrum. The passing from one part of the spectrum to the other is effected by rotation of the prism, and it is to be noted that the above statement concerning the dispersion is true for each portion of the spectrum as it comes into the middle of the field. The readings are given direct in wave lengths on the drum of the actuating gear, Fig. 2. I.

„The ocular slit:— In order to isolate any desired portion of the spectral field there is an adjustment in front of the ocular of the telescope. This consists in two leaves sliding in a groove, the edges being slightly curved to fit the curve of the spectral line due to the prismatic distortion. On the groove above is a scale so that the distance between the leaves can be read (K, Fig. 3). This scale is calibrated in wave lengths.“

„Spectrophotometric trough:— For measuring the absorption of fluids, a small Schultze cell is used, made of optically plane glass. The thickness of the cell is 11 mm. If a Schultze Körper, which is a piece of homogeneous optically we shall then measure the absorption due to a layer of 10 mm of the fluid. If a Schultze Körper of 11 mm which completely fills the cell be placed below, and a 10 mm thick body above, we have a layer 1 mm thick.“

Spectroscopic measurements.

„Wave lengths:— The instrument may be used to determine wave lengths direct to 10 Ångström units.“

„Absorption spectra:— Both the breadth of the absorption bands and the extent of the absorption throughout the spectrum are conveniently measured. The use of this for colour screens etc. is obvious.“

„Calibration of the ocular slit:— This is done by adjusting a spectrum line (Na. e. g.) on the edge of the right hand sheath when fixed at zero, and then moving the edge of the sheath through the scale for a desired distance and again adjusting the spectral line. The corresponding values of the ocular and wave-length scales, which should be obtained for different parts of the spectrum, enable the calibration table to be constructed.

„The essentials in accurate spectro-photometric“ measurements are a pure spectrum and as narrow an ocular slit as possible.“



„An important modification adopted by Dr. H. Simon allows spectrophotometric measurements to be prolonged into the ultra-violet. This consists in placing before the ocular and arrangement for photographing the spectrum and subsequently measuring its density.“

„Automatic photometers. A photometer independent of the eye and physiological and psychological sources of error, is naturally the one most to be desired for accurate work; but unfortunately at present no satisfactory substitute has been found. So far there have been used the selenium cell, the thermopile or bolometer, and, for ultra-violet light, the rate of discharge of an electroscope by a polished metal surface. Of these the thermopile has so far, proved the most satisfactory and may probably be adopted, as it can be used even into the ultra-violet.“

From the foregoing extract an approximate idea of the accuracy of the Hüfner Spectrophotometer for colour measurement, will have been gathered.

The latitude of error in matching the two fields is very small indeed, since upon getting a match, the slightest turn of the prism produces a most distinct line of demarkation between them; and again even though a person's eye may be wrong, the two fields are viewed with one eye and thus the same error occurs in viewing each, and is compensated. Another point in favour of the instrument is the rapidity with which determinations can be made, even by one who is not experienced in its use.

Nevertheless, it is highly improbable that the instrument will ever be adopted as official by the I. A. L. T. C. since there are several serious factors against its adoption. First, looking at it from a commercial point of view, its price forms a great barrier, when its use is so limited: the instrument costs about £ 55 complete. Secondly, as in all cases of change of method, the new set of figures introduced to the trade would cause some confusion, and their proper comprehension would take some time. Thirdly, no tanner gets the same colour as another, even with the same materials, this depending upon his method of using them, and the condition of his liquors, pelt, etc. in fact it is doubtful whether the error in Tintometer readings is as great as the variations in colour which the same tanner gets with the same materials, since pelt is of such a fickle nature. Thus as an indication of the colour of the final leather, spectrophotometer readings would be no more useful than Tintometer readings.

Therefore, since we are dealing with such variable media as tannins and hidesubstance, the adoption of the Hüfner spectrophotometer or any similar instrument on grounds of accuracy, at such a cost and with such an upsetting effect upon the trade, is hardly justifiable.

The author trusts that these notes may be of use to others who may be working upon similar lines and would finally thank Dr. C. E. Kenneth Mees for his liberality in regard to information supplied.

Extracts from      Auszüge aus anderen      Extraits  
other Journals:      Zeitschriften:      d'autres journaux:

**Emploi de nouveaux produits tannants**

par M. Garelli (Bulletin de la Société Chimique II, 1909.)

Dans cet article l'auteur explique que l'on peut fixer sur la peau, à l'état d'oxydes ou de sels basiques les sels de lanthane, de didyme et de cérium. Les sels cériques sont plus recommandables que les sels cériques; la présence du sel marin facilite la fixation.

P. K.

**Transformation industrielle de l'acide oléique en acide stéarique.**

(Journal de Pharmacie et de Chimie, 16. Octobre 1909)

On peut arriver à ce résultat par les deux méthodes suivantes:

1° Par la méthode de Sabatier et Senderens, en ajoutant de la poudre de nickel pur réduit à l'acide oléique, en chauffant au bain marie et en faisant passer un courant d'hydrogène.

2° Par la méthode de Petersen par l'action de l'hydrogène électrolytique, avec une cathode en platine platiné ou une cathode en nickel recouverte de mousse de nickel:

25 volumes d'acide oléique. —

25 „ d'eau. —

200 „ d'alcool. —

5 à 10 volumes d'acide sulfurique à 30 %. —

D de courant 100 à 500 ampères par m<sup>2</sup>. —

Tension 4 à 6 volts. —

Température 20 à 50°.

Avec une cathode en palladium recouverte de noir de palladium, 300 ampères heures hydrogèment 1 Kg. d'acide oléique.

P. K.

**Recherche des huiles extraites au sulfure de carbone dans les huiles commerciales.**

Par M. Cusson. (Annales des Falsifications, Septembre 1909.)

La méthode suivante est préconisée par l'auteur:

On mélange dans un ballon 200 gr. d'huile et 50 gr. d'alcool à 90°. Après une forte agitation on distille au bain marie. Les liquides condensés sont recueillis dans une fiole contenant de l'alcool légèrement potassique, entourée d'eau froide. Le sulfure de carbone est entraîné par l'alcool. Quand on a distillé le  $\frac{1}{2}$  de l'alcool ajouté on verse quelques gouttes d'acide acétique, jusqu'à réaction légèrement acide et enfin quelques gouttes d'une solution alcoolique d'acétate de cuivre.

Si du sulfure de carbone a été entraîné il s'est formé d'abord du xanthate de potasse et la solution se colore en jaune, puis donne un précipité de même couleur de xanthate du cuivre.

P. K.

**Comparaison du tannage végétal et du tannage minéral au point de vue du remplissage de la peau.**

(„La Halle aux Cuirs“ 28. Novembre 1909.)

Dans cet article, présenté comme „Notes d'un Praticien“ l'auteur compare le tannage végétal et le tannage minéral au chrome au point de vue du remplissage des intervalles interfibrillaires. Il explique comment dans le tannage végétal, non seulement les fibres se trouvent gainées et entourées par les matières extractives de l'écorce ou des extraits, mais encore les intervalles entre ces fibres sont remplis par les dépôts de matières résinoides ou autres déposées par le liquide tannant. Pour le tannage minéral au chrome au contraire ces intervalles restent vides et ce n'est qu'au corroyage et au finissage que l'on arrive à remplir ces peaux par l'addition de dégras, d'huile de pied de boeuf, de gommés végétales et tant d'autres produits.

L'auteur insiste alors sur ce point que quelques tanneurs pensent qu'en composant leur premier bain de tannage avec une grande quantité de sels solubles ils arrivent à donner à la peau chromée ce plein. Il explique alors que pendant le deuxième bain, la réduction par l'hyposulfite nécessitant une agitation violente de la peau, tous ces sels se trouvent dissous dans ce second bain. D'ailleurs si l'on n'agitait pas fortement dans cette opération et que l'on se serve d'une faible quantité de jus, on aurait dit-il, au séchage des efflorescences salines et des cristallisations. C'est alors qu'il rappelle que grand nombre de tanneurs emploient actuellement, sous le prétexte de les colorer, des solutions de cachou, de sumac ou de gambier, c'est à dire font un surtannage végétal afin d'en obtenir les avantages.

Enfin après avoir donné quelques conseils sur la façon d'opérer dans la réduction par le second bain, l'auteur tire de son article les conclusions suivantes:

„Ce n'est pas en composant son premier bain avec un grand nombre de sels de chrome que l'on donne, comme beaucoup le croient, du plein à la peau chromée, mais on n'y arrive qu'au corroyage et au finissage par les corps gras, le savon et les derniers apprêts ainsi que par les bains de matières tannantes végétales de plus en plus employés, au point que l'on se demande si le tannage de l'avenir ne sera point le tannage mixte, moitié minéral, moitié végétal.“

P. K.

RECTIFICATION.

C'est par erreur que M. Urbain J. Thuan, dans son article sur l'Etude des Extraits tannants parue dans le numéro du Cuir, du 15 septembre dernier,<sup>1)</sup> a attribué à M. le Dr. Redlich la découverte de la solubilisation de l'extrait de quebracho sans composés du soufre. Cette découverte est due à M. le Dr. Pollak, alors ingénieur-chimiste dans l'usine de M. Redlich. Le brevet fut pris au nom de MM. Redlich et Pollak; la partie technique fut établie après M. Jurenka, directeur de l'usine de Wilsdorf, et qui est troisième participant de ce brevet de travail du quebracho.

<sup>1)</sup> Voir aussi Collegium 1909, No. 381, pg. 368.

No. 389.

# Collegium.

18. XII. 1909.

Index of subjects: Sach-Register: Table des matières:

An \* after a figure refers to a reference.

Ein \* hinter der Seitenzahl bedeutet Referat.

Une \* derrière le nombre de la page veut dire rapport.

- Acide oléique, Transformation industrielle de l'... en acide stéarique .. 423.\*  
Acide oxalique, L'... et l'oxalate de potasse dans la tannerie. 184.\*  
Adsorption in Lösungen, Ueber die ... Joh. von Schroeder. 379, 385.  
Adsorption, Ueber negative ... und die Bestimmung der Schwellwirkung  
von Säuren auf Hautpulver und Blösse. Edm. Stiasny. 302, 313.  
Analysenkommission der Deutschen Sektion, Bericht der ...  
J. Paessler. 201. (Siehe auch Brief Procters, S. 239).  
Artificial feedstuffs, Observations on the effect of ... upon hides  
and skins. Alfred Seymour-Jones. 29.  
Artificial Leather, Manufacture of ... A. Woosnam. Engl. Pat. 143.\*  
Aufhellen von Leder, welches gefärbt werden soll, Verfahren zum ... 91.\*  
Auslaugen von Gerbmaterialein, Farbhölzern, Zuckerrüben und dgl. nach dem  
Gegenstromprinzip, Verfahren und Vorrichtung zum ... Wilh. Wiegand  
und Rich. Rieder. D. R. P. 135.\*  
Ausschlagen der Chrom- und anderen Leder. 398.\*  
Ausschlagen des Leders, Das ... B. Kohnstein. 261.\*  
Bakterien in der Lederindustrie. H. Becker. 169.  
Barks, Analysis of ... Louis E. Levi and E. V. Manuel. 133.  
Beizen von Häuten, Verfahren zum ... Otto Röhm. D. R. P. 58.\*  
Blume, Ueber die sog. ... der Pyrogallolgerbstoffe und ihre Identität mit  
der Ellagsäure. M. Nierenstein. 178.  
Blutalbumin, Zur Beurteilung des dunklen ... für Klärung der Gerbe-  
extrakte. Jan Jedlicka. 349, 354.  
Casein and its application. F. W. Richardson. 112.\*  
Catechu und Gambier, Ueber ... W. Eitner. 237.\*  
Chaux employée en tannerie, La ... 25.\*  
Chestnut wood, The analysis of ... W. K. Alsop. 254.\*  
Chevreau au chrome, Le ... 184.\*  
Chromgerbung, Zur Chemie der ... Edmund Stiasny. 126.\*  
Chromgerbverfahren. Lederfabrik Hirschberg vorm. Hch. Knoch & Co.  
D. R. P. 44.\*

- Chromleder, Die wichtigsten Vorteile bei der Gerbung und Zurichtung von . . . 167.\*
- Chromleder, Falten im . . . 359.\*
- Chromleder, farbige, Einige Fehler und deren Beseitigung bei . . . 318.\*
- Chromleder, Unebenheiten im . . . und ihre Vermeidung. 383.\*
- Colloides, Extension aux . . . de la notion de solubilité. Duclaux. 183.\*
- Colloides hydro-oxy-chloro-ferriques, Les propriétés physiques des . . . G. Maefitano. 25.\*
- Colour in fluids, The measurement of . . . Alex T. Hough . . . 417.
- Colour values, Determination of . . . G. A. Kerr. 176.\*
- Commission for the Preservation, Cure and Disinfection of hides and skins. A. Seymour-Jones. 257.
- Coupelles dans l'analyse des matières tannantes, Etude sur l'emploi des . . . U. J. Thuau et Pierre de Korsak. 228.
- Coupelles en Nickel, Recherches pratiques sur les . . . E. Schell. 227.
- Cuir au chrome verni, Le . . . A. Schmidt. 184.\*
- Cuirots secs, Sur le reverdissage des . . . L. Meunier et Huc. 117, 221.
- Cuirs à l'alun, Les . . . Nicolardot. 367.\*
- Cuirs en poils, Les fraudes sur les . . . A. Schmidt. 26.\*
- Cuirs, Recherches sur les . . . et sur les Peaux. M. le Cap. Nicolardot. 36.\*
- Cutch industry of Borneo, The . . . 407.\*
- Cutch trade in Burma, A note on the present position and future prospects of the . . . R. S. Troup. 112.\*
- Décoloration par le lait, La . . . U. J. Thuau. 336.\*
- Dégras artificiels, La Fabrication des . . . U. J. Thuau. 25.\*
- Dégras, Ueber die Bestimmung des Wassers im . . . W. Fahrion. 61.
- Diffusion of chromium, iron and aluminium salts through gelatine jelly Note on the . . . H. R. Procter and Douglas J. Law. 199, 209.
- Dosage électrolytique des substances tannantes, Sur une methode de . . . M. Corridi. 281.
- Eichenholzextrakt, Zuckerartige Stoffe des . . . Jan Jedlicka. 113, 121.
- Eigelb, Aufbewahrung und Verwendung von ausländischem . . . Bordas. 383.\*
- Eigelb, Ueber das Lecithin and andere Bestandteile des . . . E. Tornani. 382.\*
- Eintauchrefraktometer, Das Zeiss'sche . . . und die Gerbstoffanalyse. John Sager. 146, 153.
- Eisengallustinten, Untersuchungen über . . . Willy Hinrichsen und Erich Kedesdy. 233, 242.
- Entfärben von Gerbstoffextrakten, Verfahren zum . . . Badische Anilin- & Sodafabrik. D. R. P. 319.\*
- Épilage à l'acide sulfureux, L' . . . Ed. Nihoul. 27.\*
- Extracts, The influence of . . . on tanning methods. S. C. Hemie. 400.\*
- Extraits de québracho non sulfités. Les . . . U. J. Thuau. 368.\* 424.

- Extrakte, Allgemeines über Reinigen und Klären der . . . Julius Wladika. 342.\*
- Extrakte, Ueber . . . 164.\*
- Extraktion of tanning materials, Notes on . . . G. A. Kerr. 181.\*
- Färben von Chromleder mittelst Alizarinfarben. 256.\*
- Färben von Kaninchenfellen, Das . . . 320.\*
- Farbholz-Gewinnung, Die . . . 59.\*
- Fasseier. W. Eitner. 295.\*
- Fehlerquellen in der Gerberei. B. Kohnstein. 261.\* 356.\*
- Fette, Ueber die Spaltung der . . . 413.\*
- Fettsäuren, Ueber die Umwandlung der flüssigen in feste . . . 411.\*
- Fettsäuren, Zur Bestimmung der freien . . . und des Neutralfetts in dunklen Fetten und Ölen. C. Stiepel. 406.\*
- Finissage, Matières pour le . . . 336.\*
- Füllmittel für chromgare Rindspalte. 160.\*
- Gambieranbau und -markt in den Straits Settlements. 42.\*
- Gambier-Sorte, Ueber eine neue . . . Joh. Paessler. 16, 21.
- Gelatine, Eine Farbreaktion der . . . R. E. Liesegang. 402.
- Gelatine-hematin method of acid determination, Note on the . . . W. K. Alsop. 272.\* 320.\*
- Gelatine, Nachweis von Chloridspuren in der . . . Lütppo-Cramer. 401.
- Gerben mit einem Extrakt aus Torf, Verfahren des . . . M. Payne, H. Staynes, H. Smith und H. Sturges. D. R. P. 58.\*
- Gerben mit Metallsalzen, Verfahren zum . . . Firma H. Boehringer Sohn. D. R. P. 44.\*
- Gerben von Häuten, Verfahren zum . . . L. Meunier und A. Seyewetz. D. R. P. 319.\*
- Gerb fett, Verfahren zur Fixierung des . . . in den Lederfasern. Jakob Lund. D. R. P. 43.\*
- Gerbmaterialien in Deutsch-Ostafrika. Gewinnung von . . . 90.\*
- Gerbmaterialien, Ueber die Auslaugung von . . . und die Ueberwachung von Extraktionsbetrieben. Hans Franke. 110.\*
- Gerbmaterialien, Wasserbestimmung in den . . . Jan Jedlicka. 162.
- Gerbmethode, Ueber eine neue . . . Louis Meunier und Alph. Seyewetz. 59.\*
- Gerbstoffe, Beitrag zur Kenntnis der . . . M. Nierenstein. 161.
- Gerbstoffextraktprüfung, Beitrag zur . . . A. Gansser. 37.
- Gerbstoff-Reaktion, Kurze Notiz über eine . . . M. Philip. 249.
- Gerbung mit Quebrachoextrakt, Vorkommnisse bei der . . . W. Eitner. 391.\*
- Gerbverfahren für alaugare Schaf- und Lammfelle, Ein bewährtes . . . 263.\*
- Geschirrleder, Chromgares. 359.\*
- Glucose in leather, On the estimation of . . . H. G. Bennett. 289.
- Gummileder. 160.\*

- Hautfette, Die . . . und deren Gehalt an Cholesterin. L. Golodetz. 383.\*
- Hidepowder, A rapid method of estimating the acidity of . . . Alex T. Hough. 218.
- Huiles, Recherche des . . . extraites au sulfure de carbone dans les huiles commerciales. M. Cusson . . . . 423.\*
- Imprägnationen. — Künstliche Beschwerden. A. F. Diehl und K. Buisson. 180.\*
- Interfibrilläre Substanz, Ueber die . . . der Lederhaut bei Säugetieren. E. H. B. van Lier. 321.
- Jodine on phenols, Action of . . . and a modified process for the determination of tannic acid. W. M. Gardener and H. H. Hodgson. 89.\*
- Jodine value of oils. Louis E. Levi and E. V. Manuel. 34.
- Kjeldahl method of nitrogen estimation, A new reaction flask for the . . . Rowland A. Earp. 129.
- Kunstleder, Verfahren zur Herstellung von . . . Vereinigte Kunstseidenfabriken, A.-G. D. R. P. 390.\*
- Lackleder, Die Herstellung von . . . 149.\*
- Lackleder, Die Herstellung von chromgarem . . . oder feinem Glanzleder. 357.\*
- Lactic acid in America. W. H. Mc Lauchlan. 399.\*
- Leather analysis. J. P. Veitch. 407.\*
- Lederappreturen. L. E. Andés. 27.\*
- Leder für Luftfahrzeuge. Ferdinand Kohl. 353.
- Lederkenntnis. 27.\*
- Leim aus mineral-besonders chromgarem Leder, Verfahren zur Herstellung von . . . W. Weiss Duls Sohn. D. R. P. 248.\*
- Letter to the editor of Collegium. H. R. Procter. 239.
- Lettre, concernant la mort de M. Ferdinand Jean. J. Prévot. 15.
- Lime liquors, The commercial control of tannery . . . H. Garner Bennett. 194.
- Löwenthal method, The use of the . . . in the control of tannery liquors. H. R. Procter and S. Hirst. 187, 193.
- Looseness and other sheep skin faults, Further observations on . . . Alf. Seymour-Jones. 403, 409.
- Looseness or Slackness in sheep skins, An explanation of the causes which conduce to . . . A. Seymour-Jones. 258, 265.
- Luteosäure, Ueber . . . M. Nierenstein. 161.
- Mangrove-Extraktfabriken in Borneo und Sumatra. 41.\*
- Marmorieren des Leders, Neues Verfahren zum . . . 344.\*
- Melting points (drop points) of fats and waxes, A comparison of . . . Louis E. Levi and E. V. Manuel. 130.
- Méthode officielle, Simplifications possibles de la . . . U. J. Thuau et Pierre de Korsak. 228.
- Microbes, Le rôle des . . . dans la putréfaction des peaux en poil et en tripe et dans les confits. G. Abt. 184.\*

- Milchsäure in den Fichtenbrühen, Die Entstehung der aktiven . . .  
W. Eitner. 294.\*
- Mineralöl in Terpentinöl und Harzessenz, Ueber die Bestimmung von . . . 165.\*
- Moississure, Sur une . . . du tannage à l'huile, le Monascus Purpureus.  
A. Piedallu. 183.\*
- Nachgerben von vegetabilisch gegerbtem Leder mit Chrom. 360.\*
- Nachweis von Fett oder fettem Oel neben Mineralöl oder Harzöl.  
Franz Zetzsche. 382.\*
- Naphthensäuren in Natronseifen, Nachweis von . . . 165.\*
- Narbenbruch des Leders. B. Kohnstein. 356.\*
- Nichtgerbstoffe, Die Genauigkeit der I. V. L. I. C. Methode bei der Be-  
stimmung der . . . H. R. Procter. 137.
- Nitrogen, A method for the estimation of . . . in organic substances.  
(hide-substance in leathers, in soak liquors). H. G. Bennet. 197.
- Opening of the Leathersellers Company's Technical College. 369, 377.
- Orpin, Analyse de l' . . . M. Caffin. 225.
- Phénomènes de teinture, Contribution à l'étude des . . ., sur l'absorption  
des colorants acides et du tanin par la soie. P. Sisley. 26.\*
- Phlobaphenbildung, Zum Mechanismus der . . . M. Nierenstein und T. A.  
Webster. 337.
- Plastische Massen, Verfahren zur Herstellung . . . aus tierischen Ab-  
fällen. A. Gavan Inrig u. Ed. McKrell. D. R. P. 44.\*
- Preis ausschreiben. 321.
- Prix. 158.
- Produits tannants, Emploi de nouveaux . . . M. Garelli. . . . 423.\*
- Purgatol. Ein neues Entkalkungsmittel. 263.\*
- Pyrocatechingerbstoffe. Hans Franke. 330.
- Quebracho, Les extraits de . . ., au Paraguay. 183.\*
- Rapport de la commission nommé pour examiner les accidents pro-  
fessionnels consécutifs à la fabrication du cuir au chrome. 26.\*
- Reissfestigkeitsbestimmungen bei Riemenleder, Ueber . . . Joh.  
Paessler. 45, 53, 62, 69, 95, 103.
- Riemenelektrizität, Die . . . M. M. Richter. 59.\*
- Rückstandsfette vegetabiler Herkunft, Beitrag zur Analyse von . . .  
C. Stiepel. 406.\*
- Salz, Denaturiertes. W. Eitner. 415.\*
- Salzen der Häute und Felle, Vorschläge über das . . . 152.\*
- Schaffelle, Gepickelte . . . beim Einbadprozess. 92.\* 256.\*
- Schwärzen und Färben von Leder, speziell Chromleder, Neues Verfahren  
zum . . . 134.\*
- Schwarzfärben von Glacéleder. W. Eitner. 386.\*
- Schwödeverfahren mit Schwefelnatrium bei der Chevreauxfabrikation. 255.\*
- Seife aus sulfuriertem Rizinusöl, Verfahren zur Herstellung einer . . .  
Hch. Meyer. D. R. P. 43.\*



- Seymour-Jones Prize. (S.-J. Preis. Prix S.-J.) 241.
- Sod oil, Determination of water in . . . Louis E. Levi and E. V. Manuel. 24, 33, 152.
- Sohl- und Vacheleder, Welche Mittel gibt es um zu weiches . . . fester zu machen. 165.\*
- Sole leather, American . . . C. A. Brown. 176.\*
- Sole Leather, Colouring matters in connection with . . . H. G. Crockett. 112.\*
- Sole Leather, The tannage of . . . with Mimosa bark. H. G. Bennett. 93, 101.
- Solidité de différents tannages, Essai sur la . . . Ch. Buzot. 27.\*
- Spaltleder, Zugerichtetes, lohbares . . . 389.\*
- Sulfitzelluloseablauge zum Gerben, Verwendung von . . . Hch. Philipp. D. R. P. 43.\*
- Sulphite-Cellulose Liquors in tanning extracts, The detection of . . . H. R. Procter and S. Hirst. 185.
- Sumach, Commercial Sicilian . . . J. P. Veitch and B. J. Howard. 89.\*
- Tannage à l'aldéhyde formique, Recherches sur le . . . U. J. Thuau. 211.
- Tannage végétal, Comparaison du . . . et du tannage minéral au point de vue du remplissage de la peau. . . 424.\*
- Tannic and gallic acids, The action of reducing agents on . . . W. M. Gardener and H. H. Hodgson. 89.\*
- Tannin de l'écorce d'Eucalyptus occidentalis, Le . . . J. Dekker. 273, 283, 290, 297.
- Tanning extracts, Decolourising. C. Feuerlein. Engl. Pat. 144.\*
- Tanning materials in the Dutch East Indies. J. Dekker. 384.\*
- Tanning materials, Notes on some western . . . J. H. Russell and J. O. Sprague. 255.\*
- Tanning materials, The colour valuation of . . . H. C. Reed. 144.\*
- Tanning, The theory of . . . R. W. Griffith. 182.\*
- Tanning, The unknown factor in . . . R. W. Griffith. 392.\*
- Tannin, Ueber das Drehungsvermögen des . . . M. Nierenstein. 177.
- Tannin, Zur Konstitutionsfrage des . . . M. Nierenstein. 269. 366.
- Théorie colloïdale de la teinture. M. L. Pelet-Jolivet. 26.\*
- Vacheleder, Die Fabrikation von . . . 175.\*
- Vergiftung mit Chromverbindungen, Die Gefahr der gewerblichen . . . L. Lewin. 60.\*
- Vernis au Copal, Etude sur la fabrication des . . . Ach. Livache. 36.\*
- Verseifungszahl dunkler Fette, Ueber eine Methode zur Ermittlung der . . . C. Stiepel. 395.\* 405.\*
- Wasserreinigung nach dem Permutit-Verfahren, Die . . . W. Appellius. 361.
- Weidenrinden, Die Bewertung der . . . nach Prof. J. von Schroeders Spindelmethode. W. Appellius und F. Merkel. 22.
- Zeuthen'sche Verfahren, Prüfung des . . . Joh. Paessler. 305.

# I. A. L. T. C. — I. V. L. I. C. — A. I. C. I. C.

- List of Members. Mitglieder-Verzeichnis. Liste des Membres.** 1–12.  
**Notices. — Bekanntmachungen. — Publications.** 14. 20. 208. 280.  
**Deceased. Gestorben. Décédé.** 13. 45. 153. 297. 329.  
**New Books. Neue Bücher. Bibliographie.** 52. 240. 408.  
**Seymour-Jones Prize. Der Seymour-Jones Preis. Le prix Seymour-Jones.** 241.  
**American Leather Chemists Association.** 329. 393.  
**British Section: Meeting.** 394.  
**Deutsche Sektion: Versammlungen.** 219. 250. 345.  
**Oesterreichisch-Ungarische Sektion: Versammlung.** 253.  
**Section française: Réunion.** 145.

## Index of Authors Names:

## Autoren- Register:

## Table des Auteurs:

An \* after a figure refers to a reference.

Ein \* hinter der Seitenzahl bedeutet Referat.

Une \* derrière le nombre de la page veut dire rapport.

Abt, G. 184.\*  
 Alsop, W. K. 254.\* 272.\* 320.\*  
 Andés, L. E. 27.\*  
 Appelius, W. 22. 361.  
 Badische Anilin- und Soda-  
 fabrik 319.\*  
 Becker, H. 169.  
 Bennett, H. G. 93, 101. 194. 197.  
 289. 408.\*  
 Boehringer Sohn, Firma H. 44.\*  
 Bordas. 383.\*  
 Brown, C. A. 176.\*  
 Buisson, K. 180.\*  
 Buzot, Ch. 27.\*  
 Caffin, M. 225.  
 Corridi, M. 281.  
 Crockett, H. G. 112.\*  
 Cusson, M. . . . . 423.\*  
 Dekker, J. 273, 283, 290, 297. 384.\*  
 Diehl, A. F. 180.\*

Duclaux. 183.\*  
 Earp, R. A. 129.  
 Eitner, W. 237.\* 294.\* 295.\* 391.\*  
 396.\* 415.\*  
 Fahrion, W. 61.  
 Feuerlein, C. 144.\*  
 Franke, H. 110.\* 330.  
 Gansser, A. 37.  
 Gardener, W. M. 89.\*  
 Garelli, M. 423.\*  
 Golodetz, L. 383.\*  
 Griffith, R. W. 182.\* 392.\*  
 Hemie, S. C. 400.\*  
 Hinrichsen, F. Willy 233, 242.  
 Hirst, S. 185. 187, 193.  
 Hodgson, H. H. 89.\*  
 Hough, Alex. T. 218. 417.  
 Howard, B. I. 89.\*  
 Hue, 217, 221.  
 Jedlicka, J. 113, 121. 162. 349, 354.

- Inrig, A. Gavan 44.\*  
 Kedesdy, Erich. 233, 242.  
 Kerr, G. A. 176.\* 181.\*  
 Kohl, Ferd. 353.  
 Kohnstein, B. 261.\* 356.\*  
 Korsak, Pierre de, 228.  
 Law, Douglas J. 199, 209.  
 Lederfabrik Hirschberg vorm.  
     Hch. Knoch & Co. 44.\*  
 Levi, Louis E. 24, 33, 34, 130, 133.  
 Lewin, L. 60.\*  
 Lier, E. H. B. van, 321.  
 Liesegang, R. E. 402.  
 Livache, Ach. 36.\*  
 Lüpke-Cramer, 401.  
 Lund, J. 43.\*  
 Maefitano, G. 25.\*  
 Manuel, E. V. 24, 33, 34, 130, 133.  
 McKrell, Ed. 44.\*  
 McLauchlan, W. H. 399.\*  
 Merkel, F. 22.  
 Meunier, L. 59.\* 217, 221, 319.\*  
 Meyer, H. 43.\*  
 Nicolardot, 36.\* 367.\*  
 Nierenstein, M. 161, 177, 178,  
     269, 337, 366.  
 Nihoul, Ed. 27.\*  
 Paessler, Joh. 16, 21, 45, 53, 62,  
     69, 95, 103, 201, 305.  
 Payne, M. 58.\*  
 Pelet-Jolivet M. L. 26.\*  
 Philip, M. 249.  
 Philipp, H. 43.\*  
 Piedallu, A. 183.\*  
 Prévot, J. 15.  
 Procter, H. R. 137, 185, 187, 193,  
     199, 209, 239.  
 Reed, H. C. 144.\*  
 Richardson, F. W. 112.\*  
 Richter, M. M. 59.\*  
 Rieder, Rich. 135.\*  
 Röhm, O. 58.\*  
 Russell, J. H. 255.\*  
 Sager, John 146, 153.  
 Schell, E. 227.  
 Schmidt, A. 26.\* 184.\*  
 Schroeder, Joh. von 379, 385.  
 Seyewetz, A. 59.\* 319.\*  
 Seymour-Jones, A. 29, 257, 258,  
     265, 403, 409.  
 Sisley, P. 26.\*  
 Smith, H. 58.\*  
 Sprague, F. O. 255.\*  
 Staynes, H. 58.\*  
 Stiasny, E. 126.\* 302, 313.  
 Stiepel, C. 395.\* 405.\* 406.\*  
 Sturges, H. 58.\*  
 Thuau, U. J. 25.\* 211, 228, 336.\*  
     368.\*  
 Tornani, E. 382.\*  
 Trier, Julius. 408.\*  
 Troup, R. S. 112.\*  
 Veitch, J. P. 89.\* 407.\*  
 Vereinigte Kunstseide-  
     fabriken, A. G. 390.\*  
 Webster, T. A. 337.  
 Weiss, W. Duls. Sohn. 248.\*  
 Wiegand, Wilh. 135.\*  
 Wladika, Julius. 342.\*  
 Woosnam, A. 143.\*  
 Zetzsche, Franz. 382.\*

UNIV. OF MICHIGAN,

FEB 5 1912

Honorary Editor, Ehren-Redakteur, Rédacteur d'honneur  
 Karl Schorlemmer in Worms a. Rh.





